# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. O. ANDRÉ, BLAISE, G. BERTRAND, A. OAUTIER, HANRIOT, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET, P. THOMAS, V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

**Rédacteur en chef : R. MARQUIS**

ANNÉE 1919

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXV

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

## ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

| | |
|---|---|
| Acide | ac. |
| Aiguilles | aig. |
| Alcool | alc. |
| Aldéhyde | ald. |
| Anhydride | anh. |
| Asymétrique | asym. |
| Au-dessus de, au-dessous de | $>$ $<$ |
| Bain-marie | B.-M. |
| Centimètres cubes | cc. |
| Combinaison, combinaison moléculaire | comb., comb. mol. |
| Concentré | conc. |
| Condensation | condens. |
| Correspondant | corresp. |
| Cristaux, cristallisation | crist., cristall. |
| Densité (à 20°, eau à 4°) | $D_4^{20} =$ |
| Dérivé | dér. |
| Distillation | dist. |
| Décomposition | déc. |
| Eau de cristallisation | 1,2 Aq |
| Ébullition | ébull. |
| Fusible à 200° avec décomposition | F. 200° (déc.) |
| Gramme | gr. |
| Indice de réfraction, à 18° | $n_D^{18}$ |
| Insoluble dans l'eau, etc. | insol. $H^2O$, etc. |
| Mètre, millimètre | m., mm. |
| Molécule, moléculaire | mol. |
| Parties | p. |
| Point d'ébullition sous 100$^{mm}$ | $Eb_{100} =$ |
| Point de fusion corrigé | F. (corr.) |
| Pour cent, pour mille | 0/0, 0/00. |
| Pouvoir rotatoire | p. rot. |
| Pouvoir rotatoire à 18° (valeur) | $[\alpha]_D^{18} =$ |
| Précipité, précipitation | ppté, pptation. |
| Préparer, préparation | prép. |
| Proportionnel | proport. |
| Propriété | propr. |
| Réfraction moléculaire | R. M. = |
| Rendement | $R^t$ |
| Soluble | sol. |
| Solution aqueuse, alcoolique | sol. aq., sol. alcool |
| Symétrique | sym. |
| Température | T |
| Transformation | transf. |

## ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS

| | |
|---|---|
| Comptes rendus de l'Académie des sciences. . . . . | *C. B.* |
| Annales de Chimie et de Physique . . . . . | *Ann. Chim. Phys.* |
| Journal de Pharmacie et de Chimie. . . . . | *Journ. de Ph. et de Ch.* |
| Bulletin de la Société française de minéralogie . . . . | *Bull. Soc. min.* |
| Annales de l'Institut Pasteur . . . . . | *Ann. Instit. P.* |
| Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . . | *R. tr. ch. P.-B.* |
| Archives néerlandaises . . . . . | *Arch. néerl.* |
| Bulletinul Societatii de Sciinte. . . . . | *Bull. Soc. sci.* |
| Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . . | *D. ch. G.* |
| Annalen der Chemie und Pharmacie . . . . . | *Ann. Chem.* |
| Monatshefte für Chemie . . . . . | *Mon. f. Ch.* |
| Journal für praktische Chemie . . . . . | *Journ. f. prakt. Ch.* |
| Journal de la Société physico-chimique russe . . | *Journ. Soc. phys. chim. R.* |
| Zeitschrift für physiologische Chemie. . . . . | *Zeit. physiol. Ch.* |
| Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . . | *Zeit. physik. Ch.* |
| Zeitschrift für analytische Chemie . . . . . | *Zeit. anal. Ch.* |
| Zeitschrift für anorganische Chemie. . . . . | *Zeit. anorg. Ch.* |
| Archiv der Pharmazie . . . . . | *Arch. d. Pharm.* |
| Dinglers polytechnisches Journal. . . . . | *Ding. J.* |
| Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. | *Z. f. Kr.* |
| Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie. . . . . | *N. J. i. Min.* |
| Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen. . . . . | *Tsch. min. Mitt.* |
| Chemiker Zeitung . . . . . | *Chem. Zeit.* |
| Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . . | *Zeit. f. angew. Chem.* |
| Chemische Industrie. . . . . | *Chem. Ind.* |
| Journal of chemical Society. . . . . | *Chem. Soc.* |
| Chemical News . . . . . | *Chem. News.* |
| The journal of the American chem. Society. . . . . | *Am. chem. Soc.* |
| American chemical Journal. . . . . | *Am. chem. Journ.* |
| American Journal of science. . . . . | *Am. J. of sc.* |
| The Journal of physical Chemistry . . . . . | *Chemistry.* |
| Society of chemical Industry. . . . . | *Soc. chem. Ind.* |
| Gazzetta chimica italiana. . . . . | *Gazz. chim. ital.* |
| Atti della reale Accademia dei Lincei . . . . . | *Atti r. accad. Linc.* |
| Biochemische Zeitschrift . . . . . | *Biochem. Zeitschr.* |
| Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie . . | *Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* |
| Annales de la Société espagnole de Physique et de Chimie | *Ann. Soc. Esp. Ph. Ch.* |

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### SÉANCE DU VENDREDI 22 NOVEMBRE 1918.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

M. le Président ouvre la séance en prononçant l'allocution suivante :

Messieurs,

Au moment où nos armées victorieuses foulent à nouveau le sol sacré de nos chères provinces reconquises, je manquerais à tous mes devoirs si je n'envoyais en votre nom mes félicitations les plus chaleureuses et mon salut le plus cordial à tous les chimistes d'Alsace-Lorraine.

Terre de héros et de savants qu'ont illustrée : Gerhardt, Würtz, Emile Kopp, Schützenberger, Friedel, Lauth, Scheurer-Kestner, Engel, pour ne citer que ceux qui ne sont plus, le passé nous est un sûr garant que, par sa réunion à la mère patrie, l'Alsace-Lorraine va permettre à la Chimie française de reprendre la place que le clair génie de sa race et sa probité scientifique lui ont toujours marquée de par le monde.

Et puisque nos héroïques soldats doivent rentrer dimanche prochain dans Strasbourg délivrée, ne vous semblerait-il pas particulièrement opportun, Messieurs, de reprendre aujourd'hui pour le réaliser le vœu qu'émettait, l'an dernier, notre collègue Hanriot, lorsqu'à l'occasion du centenaire de Würtz, il souhaitait voir éle-

ver sur une des places de Strasbourg redevenue française, une statue à l'illustre savant?

C'est en payant notre dette de reconnaissance envers l'un de ses plus glorieux enfants que je vous propose, Messieurs, de saluer ici le retour de l'Alsace-Lorraine à la France.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. le Président donne lecture d'une carte de M. Ferreira da Silva, professeur à la Faculté des sciences de Porto, qui envoie ses félicitations à la Société Chimique de France à l'occasion du triomphe de nos armes.

Sont nommés membres non résidants:

M. le professeur Pope, de l'Université de Cambridge, président de la *Chemical Society*, F. R. S., Holmesdale, Brooklands avenue, Cambridge (Angleterre);

M. le lieutenant William Paterson, censor's office à la Bourse, rue des Charettes, armée britannique, à Rouen;

M. Desnoires, Dr en pharmacie, à St-Pern (Ille-et-Vilaine).

Est proposé pour être membre non résidant:

M. Alfred Gillet, de Verviers, sous-lieutenant au 3e génie, armée belge en campagne, présenté par MM. Poulenc et Valeur.

Un pli cacheté (n° 244) a été déposé par M. Fosse à la date du 22 novembre 1918.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*Studi di cinetica chimica — Sullo Stato solido*, de Ugo Pratolongo;

*The Chemistry of synthetic drugs*, de Leroy May.

*Sur la modalité des réactions et sur le dynamisme chimique, application aux phénomènes d'électrolyse et de spectroscopie.*

M. J. Meunier montre que ce sont les réactions, c'est-à-dire les éléments chimiques à l'état dynamique, qui jouent le principal rôle dans les faits naturels. Il prend pour exemple la préparation du chlore, qui peut se faire de beaucoup de manières, et rappelle que la mise en liberté du chlore est la conséquence d'une oxydation en milieu acide, cette oxydation étant nécessairement accompagnée d'une action réductrice.

Il part de là pour expliquer les réactions des différentes piles

hydroélectriques et des accumulateurs, appareils dans lesquels il y a toujours oxydation au pôle positif et réduction au pôle négatif.

Dans une prochaine communication, il étendra ces vues aux phénomènes spectroscopiques.

---

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1918.

*Présidence de* M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. Alfred GILLET, de Verviers, sous-lieutenant au 3e génie, armée belge en campagne.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 245 par M. BACHALARD, à la date du 2 décembre 1918.

N° 246 par M. G. BLANC, à la date du 6 décembre 1918.

N° 247 par M. G. BLANC, à la date du 6 décembre 1918.

N° 248 par MM. VALEUR et DELABY, à la date du 13 décembre 1918.

M. PASCAL ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 193, déposé le 23 décembre 1916, ce pli est ouvert en séance ; il contient un mémoire « sur les sulfates neutres et acides de sodium » qui, selon le désir de l'auteur, sera publié au *Bulletin*.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

*Précis de Chimie industrielle*, de P. Carré.

*La fabrication industrielle des comprimés pharmaceutiques*, de M. Bouvet.

*Rectification de l'air liquide*, de E. Barbet.

*Manuel des antiseptiques*, de H. D. Dakin et E. K. Dunham, traduit par M. Daufresne.

*I fenomeni elettro-atomici sotto l'azione del magnetismo*, de A. Righi.

*Revista de Semiotica Laboratorial*, du professeur A. de Aguiar.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue M. BOUCHARDAT, professeur honoraire à l'Ecole de Pharmacie, et rappelle en quelques mots les principaux travaux de ce savant.

*Sur la modalité des réactions et sur le dynamisme chimique application aux phénomènes d'électrolyse et de spectroscopie. — Rôle des réactions de réduction dans la production des raies spectrales.*

M. J. Meunier aborde la 2e partie de son sujet, en démontrant le rôle des réactions chimiques dans la production des raies spectrales. Il fait un rapide historique des découvertes des spectres de flamme, et indique comment les spectroscopistes, voyant surtout dans les spectres des manifestations physiques propres aux éléments et les caractérisant, ont été détournés de l'étude des réactions chimiques correspondantes. Sans l'intervention de celles-ci, les manifestations spectrales n'ont pas lieu, ainsi qu'il résulte de la simple discussion de ses expériences qu'il expose. Les *raies spectrales d'émission se produisent par suite d'une réduction chimique*, accompagnée d'oxydation ou de phénomènes secondaires analogues.

Dans les *flammes d'étincelle et d'arc électriques*, des réactions de réduction ont lieu et les spectres se manifestent et se modifient avec elles.

Il conclut que l'apparition des raies caractérise la présence non seulement d'un élément chimique, comme cela est convenu par tous, mais aussi la coexistence d'autres éléments, et le plus fréquemment de l'oxygène.

Il faut donc élargir la portée donnée à la révélation des spectres d'astres, et y voir représentés à la fois le combustible et le comburant, dont les réactions ont produit le rassemblement de la matière cosmique.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 1. — Action des alcalis sur les creusets en alliages de platine et d'or ; par MM. Paul NICOLARDOT et Claude CHATELOT.**

(29.11.1918)

Ces essais avaient été d'abord entrepris pour déterminer si le platine neuf s'attaque moins par les alcalis en fusion que le platine

vieux et si la présence de l'iridium augmente ou non la résistance du platine à l'action des mêmes alcalis.

Ils ont porté ensuite sur d'autres alliages de platine et d'or.

Au moment où l'on se préoccupe de remplacer le platine par des alliages moins coûteux ou plus faciles à préparer, il nous a paru intéressant de communiquer les résultats obtenus. Au cours de nos recherches, dans ce domaine, nous nous sommes conformés, bien entendu, aux précautions recommandées en chimie analytique pour éviter d'attaquer les creusets d'une manière trop considérable.

Les essais ont été conduits de la façon suivante : toutes les fusions ont été exécutées dans les creusets, en employant 5 gr. d'alcali; cette fusion a été maintenue pendant dix minutes à l'aide d'une lampe à alcool.

Les creusets, pesés avant l'expérience, étaient, après la fusion, lavés à l'eau, puis séchés. Ils avaient éprouvé une perte de poids et leur surface nettê et brillante était devenue noirâtre. Cette couche noirâtre disparaît par traitement à l'acide chlorhydrique; la perte de métal observée après ce nettoyage est parfois considérable. Voici les chiffres trouvés avec la soude et avec la potasse :

| Creusets en platine. | Vieux. | | Neufs. | | A 5 0/0 d'iridium. | | A 10 0/0 d'iridium. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Soude. | Potasse. | Soude. | Potasse. | Soude. | Potasse. | Soude. | Potasse. |
| Perte en gr. après lavage à l'eau seule..... | 0,007 | 0,012 | 0,007 | 0,0135 | 0,008 | 0,008 | 0,019 | 0,0125 |
| Perte en gr. après lavage à l'acide chlorhydrique... | 0,027 | 0,018 | 0,017 | 0,0875 | 0,038 | 0,127 | 0,056 | 0,1395 |
| Perte totale en gr.. | 0,034 | 0,130 | 0,024 | 0,111 | 0,046 | 0,135 | 0,075 | 0,141 |

L'attaque due à la potasse semble être, dans tous les cas, plus importante que celle due à la soude. Les creusets neufs résistent mieux que les creusets vieux ; l iridium n'améliore pas la résistance du platine, au contraire.

La présence du cuivre ne paraît pas être aussi funeste que celle de l'iridium. Des creusets en platine durcis par le cuivre (980 pla-

tae et 20 de cuivre), traités dans les conditions indiquées précédemment, s'oxydent et s'attaquent; après lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique, ils perdent avec :

| | gr |
|---|---|
| La soude | 0,0355 |
| La potasse | 0,0895 |

Et, on retrouve avec :

| | | gr |
|---|---|---|
| La soude : | platine | 0,0345 |
| — | cuivre | 0,001 |
| La potasse : | platine | 0,088 |
| — | cuivre | 0,0025 |

Soit en moyenne 3 0/0 de cuivre, au lieu de 2 0/0 qui se trouve dans l'alliage du creuset.

Des essais semblables aux précédents ont été exécutés dans des creusets en or et en alliages d'or. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Dans tous les cas, la potasse altère plus que la soude ces divers alliages et dans les alliages d'or et de platine, le platine parait être plus facilement attaqué que l'autre métal. De tous ces alliages, les moins attaqués sont ceux d'or et de palladium. A cause de leur résistance particulière, ces derniers alliages ont été utilisés pour essayer d'attaquer par le bioxyde de sodium, certains minerais que, seul, ce réactif peut désagréger. Les premiers essais heureux ont été suivis d'insuccès difficiles à expliquer. A la suite d'une étude systématique, en se servant de chromite comme minerai et de mélanges de soude et de bioxyde de sodium de plus en plus riches en bioxyde, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

De l'examen de ces résultats, il ressort que, pour attaquer complètement la chromite, il faut employer un mélange très riche en peroxyde de sodium, mais, dans ces conditions, la corrosion des creusets est si forte qu'il est impossible de songer à proposer leur emploi pour de telles attaques. Il est à noter d'ailleurs que parfois les creusets sont percés, même avec des mélanges plus pauvres en peroxyde de sodium que ceux indiqués plus haut. Enfin il est à retenir que la présence du minerai dans le mélange diminue l'importance de la corrosion et que tout l'alliage est désagrégé par le peroxyde sans qu'un des deux métaux constituants soit attaqué de préférence à l'autre.

TABLEAU I.

| Métal ou alliage. | | Perte en gr. Soude. | Analyse de la partie attaquée. | | Perte en gr. Potasse. | Analyse de la partie attaquée. | | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Or | » | 0,005 | Or | » | 0,0065 | Or | » | Ne s'oxyde pas très mou à chaud. |
| Or<br>Argent | 748<br>252 | 0,0035 | Or<br>Argent | 0,003<br>traces | 0,003 | Or<br>Argent | 0,003<br>traces | Ne s'oxyde pas. |
| Or<br>Argent | 99<br>901 | 0,0045 | Or<br>Argent | 0,0003<br>0,0042 | 0,0065 | Or<br>Argent | 0,0004<br>0,0061 | Le creuset devient poreux et laisse passer le fondant. |
| Or<br>Platine | 875<br>125 | 0,0065 | Or<br>Platine | 0,002<br>0,0045 | 0,011 | Or<br>Platine | 0,004<br>0,007 | Après nettoyage le creuset paraît nettement doré, le platine s'élimine. |
| Or<br>Palladium | 600<br>400 | 0,0005 | Non analysé | | 0,001 | Or (par diff.)<br>Palladium | 0,0004<br>0,0006 | Laisse une trace de dépoli dans le creuset. |
| Or<br>Palladium | 700<br>300 | 0,0005 | Non analysé | | 0,001 | Or (par diff.)<br>Palladium | 0,0004<br>0,0006 | Ne laisse pas de trace de dépoli. |
| Or<br>Palladium (rhotaninm) | 730<br>270 | 0,0002 | Non analysé | | 0,0002 | Non analysé | | Ne s'oxyde pas, ni par la soude, ni par la potasse. |

TABLEAU II.

| Teneur du mélange en peroxyde. | Perte en mgr. sans chromite. | Analyse de la partie enlevée au creuset. | Perte en mgr. avec chromite. | Analyse de la partie enlevée au creuset et attaque de la chromite. |
|---|---|---|---|---|
| | | *Creusets.* — Alliage à 60/40. | | |
| 0/0 | | | (Chromite) | |
| 50,0 | 0,0015 | » | (0,456) 0,001 | Attaque incomplète |
| 52,5 | 0,0015 | » | (0,452) 0,001 | |
| 55,0 | 0,0015 | » | (0,433) 0,001 | |
| 57,5 | 0,119 | Au .... 57,2<br>Pd .... 42,8 | (0,497) 0,005 | |
| 60,0 | 0,385 | Au .... 56,36<br>Pd .... 43,64 | (0,485) 0,001 | |
| 62,5 | 0,314 | Au .... 57,70<br>Pd .... 42,30 | (0,449) 0,147 | Att. comp. Au .. 57,8<br>Pd .. 42,2 |
| 65,0 | 0,537 percé | Au .... 56,70<br>Pd .... 43,30 | | |
| | | Alliage à 70/30. | | |
| 50,0 | 0,001 | » | (0,492) 0,001 | Attaque incomplète |
| 52,5 | 0,010 | Au .... 70,0<br>Pd .... 30,0 | (0,459) 0,001 | |
| 55,0 | 0,1325 | Au .... 70,2<br>Pd .... 29,8 | (0,500) 0,005 | |
| 57,5 | 0,6815 | Au .... 70,1<br>Pd .... 29,9 | (0,542) 0,008 | Au ..... 68,75<br>Pd ..... 31,25 |
| 60,0 | 0,685 | Au .... 70,1<br>Pd .... 29,9 | (0,513) 0,019 | Au ..... 68,40<br>Pd ..... 31,6 |
| 62,5 | 0,366 | Au .... 70,8<br>Pd .... 29,2 | (0,495) 0,435 | Att. comp. Au .. 70,2<br>Pd .. 29,8 |
| 65,0 | 0,634 | Au .... 70,2<br>Pd .... 29,8 | (0,462) 0,493 | Att. comp. Au .. 70,2<br>Pd .. 29,8 |

L'étude de l'action des bases alcalino-terreuses comme la baryte, a été effectuée seulement sur les creusets en platine et en platine

iridié. Les essais ont porté sur le nitrate de baryum qui se décompose vers 800° :

| Températures : | 600°. | 700°. | 750°. | 800°. | 800°. | 800°. | 825°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps : | 10 min. | 10 min. | 10 min. | 10 min. | 20 min. | 30 min. | 10 min. |
| Perte totale en gr. : | | | | | | | |
| Platine vieux ..... | 0 | 0 | 0,0035 | 0,004 | 0,004 | 0,007 | 0,0075 |
| — neuf ..... | 0 | 0 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,0035 |
| — 5 0/0 Ir ... | 0 | 0 | 0,002 | 0,004 | 0,004 | 0,017 | 0,015 |
| — 10 0/0 Ir .. | 0 | 0 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,011 | 0,023 |
| Nitrate décomposé dans le creuset : | | | | | | | |
| | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Vieux ..... | 0,5 | 0,5 | 8,71 | 37,80 | 82,24 | 90,67 | 85,79 |
| Neuf ..... | 0,5 | 0,55 | 8,60 | 38,70 | 80,92 | 90,67 | 85,84 |
| 5 0/0 Ir..... | 0,5 | 0,58 | 8,77 | 38,58 | 81,95 | 91,06 | 85,79 |
| 10 0/0 Ir..... ... | 0,5 | 0,58 | 8,48 | 38,05 | 81,74 | 91,14 | 84,88 |

La baryte attaque beaucoup moins les creusets que les alcalis. Elle forme, comme les alcalis, une couche noire qui ne s'enlève pas à l'eau, mais seulement par l'acide chlorhydrique.

Il semble que, dans ce cas encore, le platine neuf résiste mieux que le platine vieux et le platine, mieux que les alliages, à l'iridium.

## N° 2. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (1er mémoire. Introduction); par A. ORÉKHOFF.

(8.11.1918)

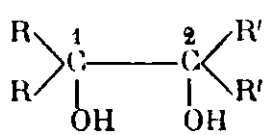
L'étude des lois qui régissent les phénomènes de transpositions moléculaires observés dans la classe des α-glycols, est encore loin d'être complète. Bien que le nombre de travaux se rattachant à ces questions soit considérable, nous ne pouvons pas encore nous faire une image complète des relations qui existent entre la constitution d'un pareil glycol et la marche de sa transposition. L'intérêt de ces recherches réside surtout en ce fait que la théorie, tout en prévoyant pour ces réactions plusieurs marches possibles, ne nous indique pas laquelle de ces possibilités théoriques aura lieu en réalité. Nous avons là un exemple de ce qu'on pourrait

appeler une « réaction non définie » c'est-à-dire une réaction pour laquelle la théorie laisse prévoir plusieurs marches, appartenant toutes au même type et tout à fait équivalentes au point de vue purement structural. Il est évident que la marche de ces réactions doit être déterminée par des nécessités autres que les « nécessités structurales » et on peut espérer qu'une étude méthodique de ces réactions, insuffisamment définies, par les formules de constitution, nous permettra un jour d'apporter à la théorie classique d'utiles additions ou modifications.

Comme dans la suite je me servirai fréquemment, pour interpréter les faits observés, de la théorie de la valence de M. Werner (1), je me permets de rappeler brièvement les idées essentielles de ce savant. D'après M. Werner la force attractive d'un atome de carbone ne représente pas quatre forces distinctes, préexistantes et orientées dans l'espace, mais elle est une force unique, agissant dans toutes les directions, à partir du centre de l'atome. La valence n'est qu'un rapport empirique selon lequel les atomes s'unissent. Seule l'affinité totale d'un atome peut être considérée comme constante, tandis que les forces de liaison de l'atome de carbone avec d'autres atomes peuvent varier dans des limites assez larges. (2)

Nous devons donc attribuer à chaque atome ou radical une certaine « capacité de saturation » vis-à-vis de l'atome de carbone qui lui sert de support. Cette conception simple et claire est susceptible de nombreuses applications dans le domaine de la chimie organique; elle pose de nombreuses questions accessibles à l'expérience et exerce ainsi une forte action stimulante.

Pour montrer comment cette théorie s'applique aux phénomènes de transposition des α-glycols, envisageons quelques cas. Soit un glycol tétrasubstitué dissymétrique :

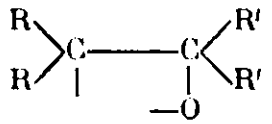



Si les radicaux R possèdent pour le carbone une plus grande « capacité de saturation » que les radicaux R', le carbone 1 aura moins d'affinité disponible que le carbone 2 et l'oxhydryle placé au voisinage des deux R sera, par conséquent, plus faiblement lié.

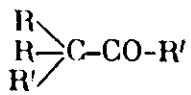
(1) WERNER, D. *ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1278. V. aussi *Traité de stéréochimie.*

(2) Voir pour l'application de ces idées aux composés du groupe du triphényle-méthyle la monographie de M. Schmidlin. « Le triphényle-méthyle ».

Lors de la déshydratation du glycol, c'est l'oxhydryle 1 qui sera éliminé et la « structure intermédiaire » (1) aura la forme suivante :

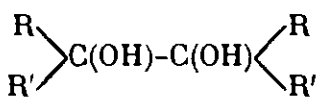


C'est donc le radical R' qui devra émigrer et le produit de transposition aura la constitution :

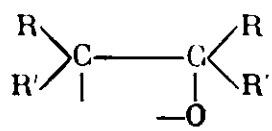


Une série de divers glycols a été étudiée il y a quelques années, à ce point de vue, par Meerwein. (2)

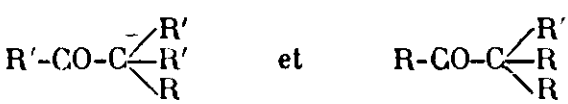
Si nous envisageons maintenant un glycol symétrique :



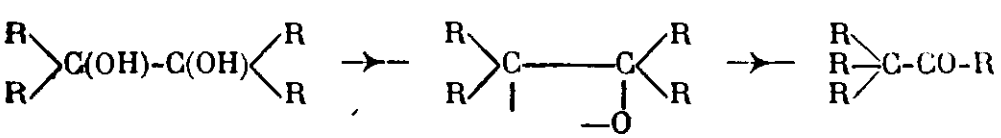
il est évident que la « structure intermédiaire » ne peut avoir qu'une seule forme :



La transposition peut avoir lieu de deux manières : soit par migration du radical R, soit par celle du radical R', avec formation des deux produits suivants :



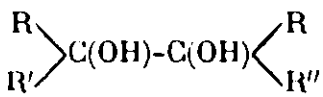
(1) Je me servirai dans ce travail, pour l'interprétation des réactions transpositrices, uniquement du schéma proposé par M. Tiffeneau (*C. R.*, 1906, t. **143**, p. 687.; *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1907, t. **10**, p. 330.; *Revue gén. des Sciences*, 1907, t. **18**, p. 589,) qui admet qu'au début de la réaction la transformation peut être schématisée par la « structure intermédiaire » instable qui nécessairement doit se transposer par migration d'un radical, dans la forme finale, stable :



(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 200.

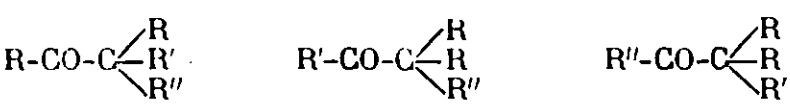
Dans ce cas la théorie de l'affinité variable ne nous donne aucune indication sur la marche de la réaction et nous sommes amenés à attribuer aux différents radicaux une nouvelle propriété, que nous pouvons appeler « aptitude à la migration » ou « mobilité relative ».

Si nous considérons enfin un glycol dissymétrique à trois radicaux différents p. ex. :



le phénomène devient plus complexe. Par suite de la structure dissymétrique, la « structure intermédiaire » peut se présenter sous deux formes différentes, suivant la « capacité de saturation » des radicaux R' et R'' :

Chacune de ces deux formes peut se transposer de deux manières différentes, suivant le degré de « mobilité » des trois radicaux et nous avons à envisager la possibilité de formation des trois produits de transposition :



Dans ce cas-là, les deux facteurs « capacité de saturation » et « mobilité relative » interviennent en même temps.

Pour pouvoir prévoir quelle sera la marche de la déshydratation d'un glycol quelconqne, nous devons, par conséquent, connaitre la valeur relative des deux facteurs : « capacité de saturation » et « mobilité relative ».

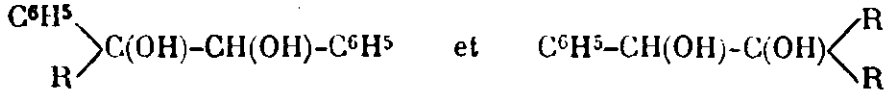
Or, en l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons pas encore classer les divers radicaux d'après la valeur de ces deux facteurs. (1)

C'est dans cet ordre d'idées et pour fournir une contribution à cette question, que j'ai entrepris une série d'études sur les divers glycols, contenant les radicaux phényle et beuzyle. Bien que le programme que je m'étais tracé soit encore loin d'être terminé, je

(1) J'ai préconisé, il y a quelques années (*D.-ch. G.*, 1912, t. 45, p. 861 et 1926) une méthode, permettant une étude comparée de divers radicaux, au point de vue de leur « capacité de saturation ». L'étude expérimentale n'a jusqu'à présent porté que sur les deux radioaux phényle et benzyle.

crois tout de même pouvoir exposer déjà maintenant les résultats acquis.

On sait d'après les travaux de MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1), que les glycols :

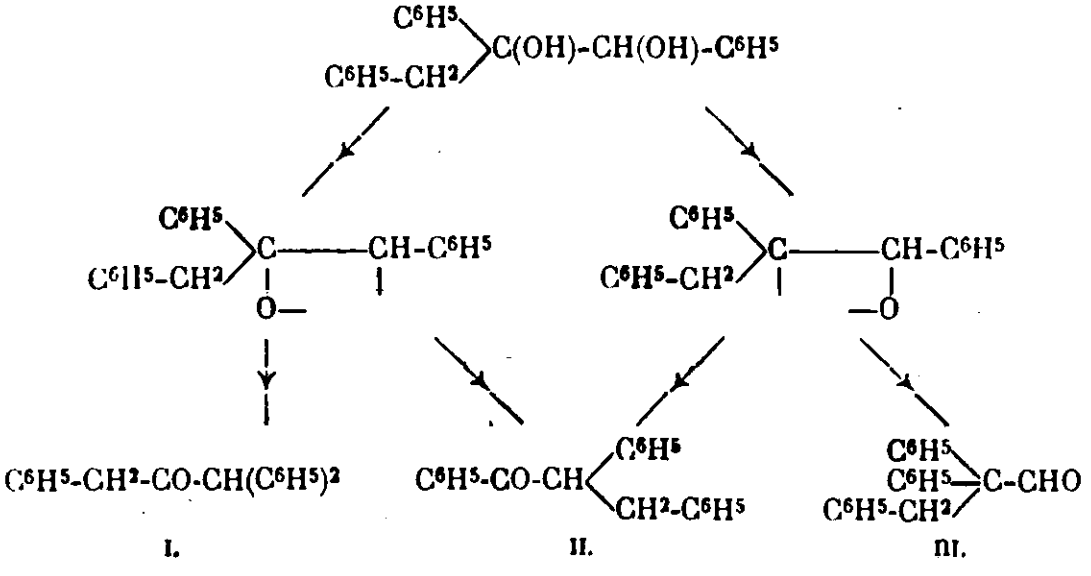


(R-radical aliphatique) se transposent, lors de leur déshydratation, avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, migration du groupe $C^6H^5$ et formation d'aldéhydes :

Or, en étudiant les glycols correspondants, contenant à la place de R un groupe benzyle, j'ai constaté que ces glycols se comportent d'une manière tout à fait différente.

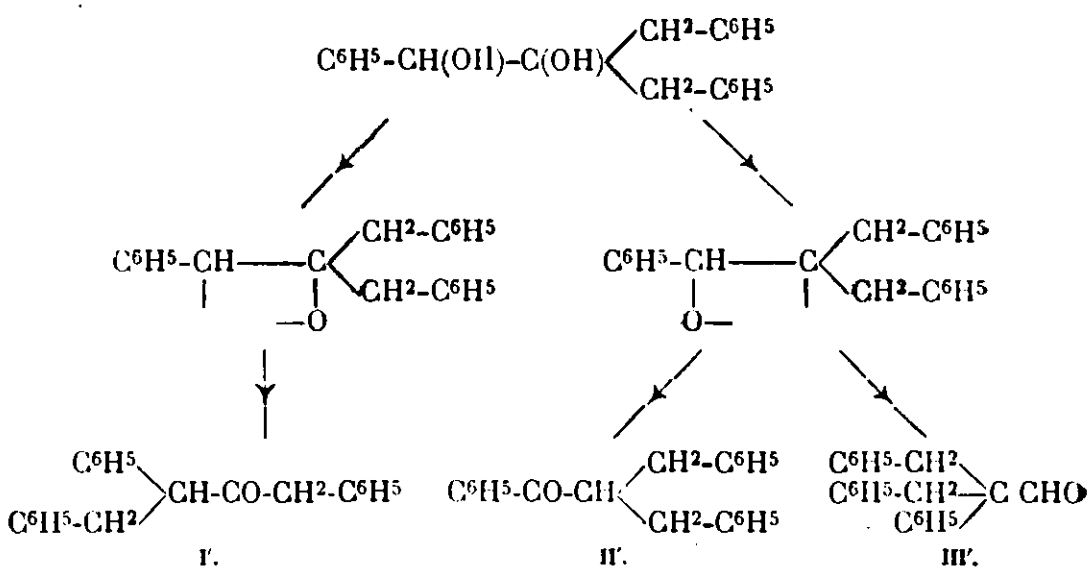
Si nous appliquons à ces glycols le schéma général, nous voyons que par suite de leur constitution dissymétrique, la « structure intermédiaire » peut avoir deux formes différentes ; chacune de ces dernières peut se transposer de différentes manières, de sorte que nous avons dans chaque cas le choix entre trois formules, comme le montrent les schémas suivants :

1. *Déshydratation du triphényl 1.2.3-propanediol-1.2.*



(1) *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1909, t. 16, p. 243.

2. *Déshydratation du diphényl 1.3-benzyl-2-propanediol-1.2.*




L'étude expérimentale des deux produits de transposition a établi qu'ils possèdent respectivement les formules :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

c'est-à-dire que la transposition s'est faite d'après les schémas I et I'. Dans le premier cas il y a élimination de l'oxhydryle secondaire et migration du groupe phényle, dans le deuxième, également élimination de l'oxhydryle secondaire, suivie de la migration du groupe benzyle. Le fait de l'élimination de l'oxhydryle secondaire est fort remarquable : jusqu'à présent on admettait généralement que les glycols secondaires-tertiaires, se déshydratent toujours avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, qu'en d'autres termes, l'oxhydryle secondaire était toujours plus résistant que le tertiaire.

Les deux exemples que je viens de citer montrent que cette règle n'est pas toujours applicable et que, dans certaines conditions de structure, l'oxhydryle secondaire peut être plus facilement éliminable que l'oxhydryle tertiaire, placé côte à côte dans la même molécule,

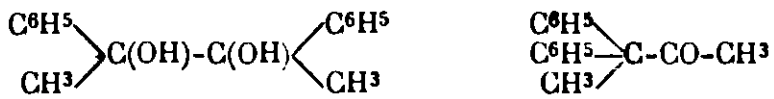
Une autre conclusion est à retenir : la marche de la déshydratation du glycol :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

nous prouve que le groupe $C^6H^5$ possède une « mobilité » plus grande que le groupe $C^6H^5$-$CH^2$.

Comme, d'autre part, la « capacité de saturation » du phényle est plus grande que celle du benzyle, nous sommes amené à constater, comme l'a déjà fait M. Tiffeneau (1), que le fait curieux, que c'est précisément le radical possédant une plus grande « capacité de saturation », qui émigre de préférence.

Un cas analogue se retrouve dans la transposition du diphényl-diméthyl-glycol symétrique. D'après Thörner et Zincke, il donne exclusivement la 2.2-diphényl-butanone :

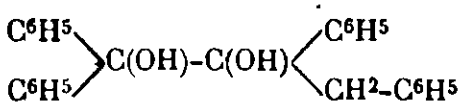



Ainsi, bien que possédant une plus forte « capacité de saturation » que le méthyle, c'est le phényle qui émigre.

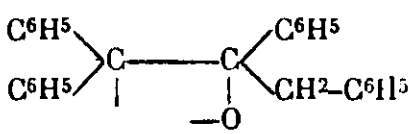
Il semble ressortir de ces exemples, que « l'aptitude à la migration » d'un radical, est proportionnelle à sa « capacité de saturation. »

Je tiens à remarquer que je n'émets cette règle que sous toute réserve, le nombre de faits précis étant tout à fait insuffisant.

Essayons maintenant d'appliquer les constatations faites pour prévoir qu'elle sera la marche de la déshydratation d'un autre glycol, contenant les mêmes radicaux. Prenons comme exemple le 1.1.2.3-tétraphényl-propanediol-1.2 :




Comme la capacité de saturation de $C^6H^5$ est plus grande que celle de $C^6H^5.CH^2$, l'oxhydryle placé au voisinage des deux $C^6H^5$ sera moins stable et la « structure intermédiaire » aura, par conséquent la forme suivante :




Comme, d'autre part, la mobilité de $C^6H^5$ est plus grande que celle de $C^6H^5.CH^2$, on peut s'attendre à ce que le premier des

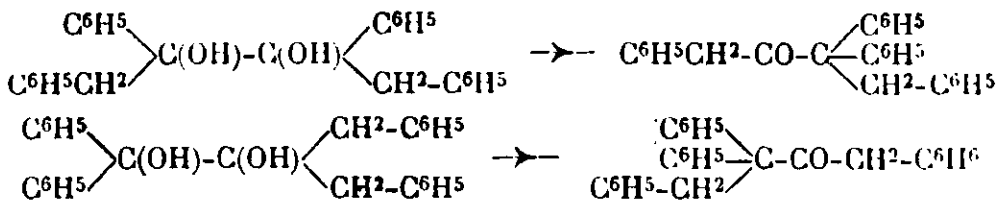
(1) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1918, t. 23, p. 212.

deux change de place. Nous arrivons ainsi pour le produit de transposition à la constitution suivante :

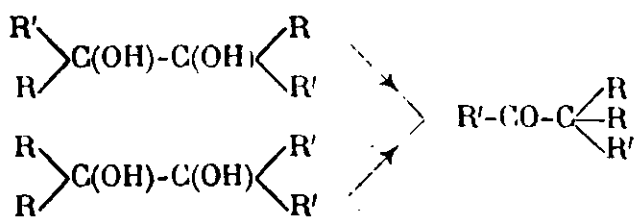
$$(C^6H^5)^3C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Comme nous le verrons dans l'un des mémoires suivants, l'expérience confirme complètement cette prévision théorique.

Pour les diphényl-dibenzyl-glycols symétrique et dissymétrique nous pouvons de même prévoir la marche de la transposition suivante :

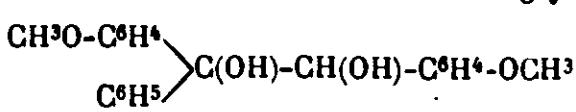


c'est-à-dire les deux glycols doivent donner le même produit de transposition. (1) En général, si le parallélisme entre la « capacité de saturation » et la « mobilité relative » existe réellement, les glycols isomères symétrique et dissymétrique doivent toujours donner des produits de déshydratation identiques :



Bien que l'application de la théorie de Werner nous permette ainsi de nous rendre compte des phénomènes observés et, parfois, de les prévoir, il faut néanmoins tenir compte d'autres facteurs, dont l'action ne paraît pas très claire et dont la conception exacte nous échappe encore.

C'est ainsi, qu'après avoir établi que le produit de déshydratation du triphényl-glycol $(C^6H^5)^2C(OH).CH(OH)C^6H^5$ possède incontestablement la structure $(C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^5$ c'est-à-dire qu'il se forme sans changement du squelette carboné, je me suis adressé à l'étude des dérivés méthoxylés de ce glycol et j'ai pu constater que l'introduction du groupe $-OCH^3$ dans les noyaux aromatiques, modifie profondément l'allure de la réaction. Ce glycol méthoxylé :



(1) L'étude expérimentale de ces deux glycols, que j'ai commencée, est restée malheureusement inachevée.

se déshydrate avec formation d'un corps, auquel il faut, avec un très grand degré de probabilité, attribuer la formule aldéhydique :

$$\begin{matrix}(CH^3O\text{-}C^6H^4)^2 \\ C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}CHO$$

Il se comporte donc d'une manière analogue aux alcoyl-hydrobenzoïnes de MM. Tiffeneau et Dorlencourt.

Un changement tout à fait semblable dans l'allure de la réaction s'observe avec le dérivé méthoxylé du triphényl-propane-diol; tandis que ce dernier donne, comme nous l'avons vu plus haut, une cétone :

$$\begin{matrix}C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>\!\!C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

son dérivé méthoxylé se transpose avec formation d'aldéhyde :

$$\begin{matrix}CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>\!\!C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \qquad \begin{matrix}CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}CHO$$

Il me paraît assez difficile de donner, pour le moment, une interprétation rationnelle de ces différences d'allure, provoquée par l'introduction de substituants dans les noyaux benzéniques. Comme l'étude de ces questions n'est qu'à ses débuts, nous sommes obligés de nous contenter de la constatation du fait.

Un autre facteur dont l'importance ne semble pas avoir été suffisamment appréciée jusqu'ici, est la nature de l'agent déshydratant. Comme le montrent les faits dont je vais parler, ce facteur peut avoir une influence considérable sur la marche de la réaction transpositrice :

$$\begin{matrix}C^6H^5 \\ R\end{matrix}\!\!>\!\!C(OH)\text{-}CH(OH)C^6H^5$$

J'ai déjà mentionné plus haut, que les alcoyl-hydrobenzoïnes déshydratées à chaud par l'acide sulfurique à 20 0/0 donnent des aldéhydes :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ R\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}CHO$$

En soumettant les mêmes corps à la déshydratation par l'acide

sulfurique concentré à froid, je suis arrivé à des résultats différents.

L'éthyl-hydrobenzoïne :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

m'a donné un produit de déshydratation, dont j'ai réussi à séparer deux isomères : l'un est l'éthyl-désoxybenzoïne :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

formée sans changement du squelette carboné ; quant au deuxième isomère, sa constitution n'a pas pu, jusqu'à présent, être déterminée.

Avec l'isobutyl-hydrobenzoïne :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

les résultats ont été plus simples ; le seul produit de la déshydratation est l'isobutyl-désoxybenzoïne :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

formée sans changement de structure.

Nous voyons donc, que dans les conditions de mes essais, les alcoyl-hydrobenzoïnes se comportent d'une manière analogue au triphényl-glycol (formation de cétones sans changement de structure), tandis que dans les conditions où s'étaient placés MM. Tiffeneau et Dorlencourt, ils se comportent d'une façon toute différente (migration phénylique et formation d'aldéhydes). Un changement dans les conditions de la réaction, en apparence insignifiant, en a complètement modifié l'allure.

Ceci nous montre une fois de plus que dans ce genre de recherches, nous ne sommes autorisés à comparer entre elles que des réactions faites dans des conditions aussi identiques que possible.

En définitive, bien que mes recherches, relatées plus haut, ne représentent qu'un commencement d'études, un certain nombre de conclusions semblent néanmoins s'en dégager. Ces conclusions peuvent se résumer dans les points suivants :

1° La théorie de Werner, combinée avec le schéma de M. Tiffe-

neau, s'applique avec succès à l'interprétation des phénomènes de transpositions;

2° Divers radicaux possèdent une « aptitude à la migration » ou « mobilité relative » différente; cette propriété semble être de même sens que leur « capacité de saturation »;

3° La nature du radical migrateur peut être modifiée par l'introduction de radicaux substituants dans les noyaux benzéniques;

4° La nature de l'agent déshydratant peut avoir une influence considérable sur l'orientation de la transposition;

5° Le groupement $-C^6H^5.CH^2$ possède une « mobilité » et une « capacité de saturation » moindre que le groupe $-C^6H^5$.

Dans une série de mémoires qui vont suivre, j'exposerai les détails expérimentaux et j'établirai la constitution de tous les corps dont il a été question plus haut.

---

# BIBLIOGRAPHIE

**Notions fondamentales de chimie organique;**
par **Charles MOUREU.**
GAUTHIER VILLARS, 1917 (cinquième édition).

Dans beaucoup de pays, notamment dans ceux où des affinités de race pourraient favoriser notre influence, l'enseignement des sciences se fait beaucoup plus par les livres que par la pratique directe au laboratoire. On est donc assez péniblement impressionné quand on voit, que dans ces pays, la plupart des ouvrages de chimie élémentaire sont des traductions françaises d'ouvrages allemands et que nous nous prêtons ainsi inconsciemment à la diffusion de la littérature germanique, partant de la culture qu'elle représente. Il ne peut être question naturellement d'ignorer systématiquement la chimie allemande, mais il est bon de mettre en parallèle des œuvres bien françaises dont, en supposant que le fond en est solide, on goûtera d'autant plus l'ordre et la clarté que notre langue est plus facile à comprendre pour un espagnol, un portugais, un italien que la langue allemande.

En nous donnant, en pleiue guerre, et malgré la tâche écrasante qu'il a assumée dans l'intérêt de la Défense Nationale, la cinquième édition de ses « Notions fondamentales de chimie organique », M. Moureu a donc fait preuve d'un patriotisme clairvoyant, mais

aussi d'une énergie peu commune. Il ne s'agit pas, en effet d'une simple réédition plus ou moins bien mise à jour, nécessitée par le succès considérable des tirages précédents, mais d'une refonte presque complète de l'ouvrage.

Ce qui frappe surtout, c'est la part importante que M. Moureu y a faite aux théories générales de la chimie organique. C'est ainsi que près de 150 pages sur 500 leur sont consacrées; on sent que de plus en plus la tendance de M. Moureu est de faire de son livre, un véritable traité de chimie générale organique. Il est certain que dans cet ordre d'idées, beaucoup reste à faire chez nous et qu'une vue d'ensemble de toutes les théories modernes de la chimie organique serait fort désirable.

Une autre innovation que M. Moureu a introduite dans la nouvelle édition de son livre, c'est un chapitre tout entier consacré aux matières colorantes. La clientèle du petit traité de M. Moureu est tellement étendue et variée, que non seulement les chimistes mais ceux qui s'intéresent à la chimie comme l'honnête homme du XVIII^e siècle s'intéressait à tout le mouvement scientifique de son temps, liront avec fruit ces quelques pages résumant ce qu'il est utile de connaître dans ce domaine d'une actualité brûlante. Il était difficile d'autre part, étant donné le but de l'ouvrage, d'y trop développer les théories actuelles sur les rapports entre la couleur et la constitution des corps, car, pour les comprendre, il faut être déjà un chimiste bien savant; mais l'essentiel s'y trouve. Nous devons supposer que, dans l'édition prochaine, les matières colorantes feront place à un autre chapitre des applications de la chimie organique, par exemple aux parfums ou aux médicaments. Pour le reste de l'ouvrage, je n'ai rien à ajouter à ce qui a été dit à propos des éditions précédentes et il est superflu d'en vanter encore une fois l'ordre et la clarté. Je n'ai donc pas de critique sérieuse à formuler. Du reste les critiques seraient un peu déplacées quand il s'agit d'un livre dont le succès est tellement éclatant qu'il faut en refaire une édition tous les trois ans.

La seule chose qu'on puisse déplorer c'est la mauvaise qualité du papier et la laideur de l'impression. Ce peu de souci de l'esthétique est particulièrement pénible à constater chez des éditeurs universellement connus.

ERNEST FOURNEAU.

**Précis de chimie industrielle**; par **P. CARRÉ**, Dr ès sciences, Professeur à l'École des Hautes Études Commerciales. (1 vol. de 976 p. avec 220 fig., J.-B. Baillère et fils, 1918).

---

La victoire des alliés et les progrès incessants accomplis dans le domaine de la Chimie industrielle ont changé la face technique et commerciale de l'industrie des produits chimiques.

Au moment où l'industrie chimique française doit prendre le pas sur l'industrie chimique allemande, il était pénible de constater qu'en France nous ne possédions pas d'ouvrage de chimie industrielle au courant des procédés nouveaux et des perfectionnements apportés aux anciennes méthodes. Le nouveau *Précis de chimie industrielle* de M. Pierre Carré vient heureusement combler cette lacune.

Négligeant la description des procédés de fabrication anciens, plus ou moins empiriques, l'auteur a rassemblé les méthodes scientifiques nouvelles reconnues aujourd'hui comme les plus avantageuses et les seules à conseiller. C'est donc un travail original et bien personnel dont l'utilité, à l'heure actuelle, est incontestable.

L'ouvrage se recommande par sa documentation et par sa précision. Illustré par des gravures et des schémas très clairs, il renferme de nombreux renseignements récents, donnés de façon concise, et surtout classés dans un ordre excellent mettant en évidence la liaison et l'importance des différentes industries. La suite des chapitres montre la méthode qui a déterminé l'ordre dans lequel sont traitées les différentes branches de l'industrie chimique : eau, glace, air liquide; combustibles, four électrique; la grande industrie chimique; la métallurgie; plâtre, chaux et ciments; verrerie, céramique; la petite industrie chimique; couleurs, peintures et vernis, encres; la distillation du bois et du goudron de houille; les matières colorantes, teinture et impression; les produits pharmaceutiques; les huiles essentielles et les produits synthétiqués employés en parfumerie; poudres et explosifs; les produits photographiques; les hydrates de carbone; corps gras, savons, bougies, glycérine; les matières textiles, la soie artificielle, les matières plastiques; cuirs et peaux; caoutchouc et gutta-percha; colles et gélatine.

L'évolution industrielle de ces dernières années nécessitait l'entreprise d'un ouvrage moderne et pratique; il était en outre nécessaire que ce travail fût entrepris par un technicien compétent. M. Pierre Carré a pleinement réussi dans sa tâche. P. LORIETTE.

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Sur la préparation industrielle de l'argon; G. CLAUDE** (*C. R.*, t. **166**, p. 492; 3.1918). — Dispositif permettant d'obtenir, en régime, des mélanges gazeux titrant jusqu'à 80 0/0 d'argon, et ne tenant, outre O, que 1 à 2 0/0 d'N. Le mélange d'O, N et argon, comprimé à P conv. est liquéfié dans un bain d'O liq. Cette liquéfaction est partielle et les parties les plus volatiles sont constituées par N. Par l'action auto-purificatrice de la reliquéfaction sur le mélange résiduel, on aboutit à l'élément le plus volatil, c.-à-d. l'argon. R. FABRE.

**Trempe et écrouissage des aciers au carbone; F. CLOUP** (*C. R.*, t. **166**, p. 415; 3.1918). — L'étude comparative des perturbations calorifiques auxquelles donne lieu le recuit des aciers écrouis ou trempés, permet de vérifier le parallélisme complet entre les 2 phénomènes. La courbe d'échauffement de ces 2 sortes d'aciers présente vers 400° un point singulier caractérisé par un dégagement de chaleur. Il se produit à cette T, un changement d'état irréversible accompagné d'un changement de volume brusque. Le métal, non malléable à 400°, devient le siège de tensions internes déterminant une rupture d'équilibre, ce qui provoque des fissures fréquentes dans le travail à cette T des aciers écrouis. R. FABRE.

**Sur les propriétés magnétiques du manganèse et de quelques aciers spéciaux au manganèse; Sir Robert HADFIELD, C. CHENEVEAU** et **Ch. GENEAU** (*C. R.*, t. **166**, p. 390; 3.1918). — Le coef. d'aimantation a été déterminé avec la balance magnétique de P. Curie et C. Chéneveau. Lorsqu'il ne contient plus de gaz occlus, Mn est paramagnétique, de même que les aciers au Mn. Les aciers Mn-métal présentent une augm. des propr. magnétiques des aciers, due à la présence de ces métaux étrangers (Ni, W, Cr, Ni-Cu). L'add. de 6 0/0 de Si à un acier au Mn rend l'acier ferromagnétique, probablement à cause de la suppression du domaine du Fe $\gamma$. R. FABRE.

**Sur une nouvelle forme métastable du triiodure d'antimoine; A. C. VOURNASOS** (*C. R.*, t. **166**, p. 526; 4.1918). — $SbI^3$

peut exister sous 3 formes crist. : hexagonale, orthorhombique et clinorhombique; il existe une 4e modification métastable, sous forme de poudre amorphe. Elle est obtenue pendant le refroidissement d'une sol. sat. de $SbI^3$ dans la glycérine, ou en traitant au B.-M. par un excès de $CH^3CO^2H$ anh., un mélange intime de $Sb^2O^3$ et KI. Poudre jaune, sol. $CH^3CO^2H$ chaud, HCl ce, déc. par $H^2O$ et les alcalis en $Sb^2O^3$ et KI. Chauffée à l'abri de l'air, elle fond à 172°, en se sublimant en crist. hexagonaux. Donne avec les iodures alcalins, des comp. de formule : $MSbI^4$, aux anions complexes $SbI^4$, formés lors de l'électrolyse de ces comp. en sol. $CH^3CO^2H$.

R. FABRE.

**La vitesse d'hydratation des anhydrides de quelques acides de la série grasse ; P. E. VERKADE** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 315-351 ; 8.1918). — L'auteur a déjà montré (*Bull.* (4), t. **19**, p. 344) que l'hydratation des anhydrides valériques, hexyliques, etc., n'est pas une réaction du 1er ordre comme celles des anhydrides acétique, propionique et butyrique ; en effet, les constantes calculées à l'aide de l'équation d'une réaction monomoléculaire diminuent régulièrement. De nouvelles déterminations, effectuées sur les anhydrides isopropylacétique et méthyléthylacétique, montrent que pour ces composés l'hydratation est nettement une réaction bimoléculaire, ce qui conduit à admettre que l'hydratation commence par la formation lente d'une combinaison complexe, dont la majorité se compose de deux mol. des anhydrides valériques, et d'une ou plusieurs molécules d'eau. L'hydratation des anhydrides d'acide se ferait donc par l'intermédiaire d'un produit d'addition qui peut renfermer, suivant le cas, une ou deux mol. d'anhydride pour une mol. d'eau ; le deuxième stade de la réaction est très probablement toujours monomoléculaire. Il est permis de supposer que la saponification des éthers-sels et l'hydrolyse des éthers-oxydes se produit par un mécanisme analogue; dans le cas des éthers oxydes un grand nombre de composés d'addition ont en effet été isolés ou mis en évidence. L'analogie des anhydrides d'acides et des éthers-sels relativement à la formation de composés d'addition se manifeste assez nettement dans l'action de l'ac. perchlorique sur ces substances ; les colorations fournies par $ClO^4H$ avec les anhydrides d'acides et avec les éthers sels corresp. sont tout à fait comparables, les colorations obtenues indiquent que le pouvoir d'addition augmente au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série. Les éthers-oxydes ne réagissent pas sur $ClO^4H$. P. CARRÉ.

**Sur l'acide chlorobenzène-disulfonique symétrique et quelques-uns de ses dérivés**; **S. C. J. OLIVIER** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 307-314; 8.1918). — La sulfonation du chlorobenzène par 5 fois son volume d'ac. sulfurique fumant à 20 0/0 de $SO^3$, ne fournit pas, comme on pourrait s'y attendre, l'ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4, mais l'*ac. chlorobenzène-disulfonique-1.3.5*; *sel de K* $C^6H^3Cl(SO^3K)^2+2H^2O$ (?) aig.; *sel de Ba* $C^6H^3Cl(SO^3)^2Ba+3H^2O$, petites tables perdant $2H^2O$ à 105°; *sel d'Am* $C^6H^3Cl(SO^3Am)^2$, crist.; *chlorure d'acide* corresp. $C^6H^3Cl(SO^2Cl)^2$, aig. (éther) F. 105°,5-106°; *diamide* $C^6H^3Cl(SO^2NH^2)^2$, aig. (alcool) F. 223-224°. La constitution de cet ac. chlorobenzène-disulfonique a été déterminée par sa transformation, au moyen de $PCl^5$, en trichlorobenzène symétrique, F. 63°; de plus la *diamide de l'ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4*, longues aig. (eau) F. 217-219°, est nettement différente de la diamide précédente F. 223-224°. La sulfonation du chlorobenzène parait en outre donner une petite quantité d'ac. chlorobenzène-monosulfonique, ou d'un ac. chlorobenzène-disulfonique isomère dont la nature n'a pas été déterminée. P. CARRÉ.

**Sur le phénol des feuilles du Coleus amboinicus Lour**; **F. WEEHUIZEN** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 355-356; 8.1918). — La distillation de 120 kgr. de feuilles fraîches du *Coleus amboinicus Lour* fournit 25 cm. d'une huile renfermant 50 0/0 d'un phénol qui a été identifié avec le carvacrol par son dér. nitrosé F. 151-152°, et par sa phénylurétbane F. 134-135°. P. CARRÉ.

**Sur la réduction du groupe $CH^2I$ fixé à l'azote**; **A. VALEUR** et **E. LUCE** (*C. R.*, t. **166**, p. 392; 3.1918). — Le groupe $CH^2I$ fixé à N est facilement réduit par Zn et $C^2H^4O^2$ dil. Par ex., le prod. d'add. do $CH^2I^2$ à $(CH^3)^3N$ donne ainsi $(CH^3)^4NI$ ($R^t=75$ 0/0). L'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine, prép. par les auteurs (*Bull.* (4), t. **23**, p. 462) est réduit en *iodométhylate de des-diméthylpipéridine* : F. 227-229° (déc.) $CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^3I$; *chloraurate* F. 107°. La double liaison n'est pas touchée. R. FABRE.

**Nouvelle méthode de préparation de la monométhylaniline et de la diméthylaniline par catalyse**; **A. MAILHE** et **F. de GODON** (*C. R.*, t. **166**, p. 467; 3.1918). — En dirigeant sur $Al^2O^3$, à 400-430°, un mélange d'aniline et de $CH^3OH$, on obtient un mélange de mono- et de diméthylaniline, ne contenant que des traces

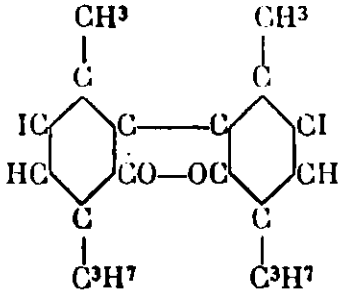
d'aniline. La monométhylaniline peut d'ailleurs être transf. en dér. diméthylé par cette méthode. Ce proc. a en outre l'avantage de ne pas exiger de mat. premières absolument pures.

R. FABRE.

**Nouvelle préparation des méthyltoluidines par catalyse**; **A. MAILHE** et **F. de GODON** (*C. R.*, t. **166**, p. 564; 3.1918). — Les 3 toluidines dirigées à l'état de vapeur avec $CH^3OH$, sur $Al^2O^3$ à 350-400°, sont transf. intégralement en bases mono et diméthylées. Par un 2e passage sur le catalyseur, on obtient exclusivement la toluidine diméthylée. R. FABRE.

**Sur les aristols**; **J. BOUGAULT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 221-227; 4.1918). — Les aristols, comp. iodés, obtenus par action de I, en présence NaOH, sur certains phénols, sont amorphes, colorés, insol. alcalis. Ils ont longtemps été considérés comme des éthers hypoiodeux de phénols; ce qui expliquait la disparition de la fonction phénol et l'instabilité d'I. Or, par saponification de l'aristol du thymol, on ne régénère pas le phénol

(I)




éthérifié et IOH. En outre, le passage du tymol monoiodé à l'aristol se fait aussi par action de I et NaOH, ce qui ne permet pas d'admettre que I, fixé au noyau, se détache pour se convertir en éther hypoiodeux. On rend compte de ces faits par une formule de quinone diiodée (I), qui exige bien 8 atomes d'I, comme l'indique le dosage de I consommé pendant la prép. D'autre part, sauf un petit excès de I retenu, facilement labile, I reste stable à 100°. R. FABRE.

**Sur une décomposition spontanée de l'atoxyle sec en cristaux**; **M. FRANÇOIS** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 253-259; 4.1918). — L'atoxyle peut, sous l'influence du climat tropical où il est le plus employé, subir une déc. spontanée en $As^2O^3$ et $As^2O^5$, nécessitant une surveillance constante. L'atoxyle altéré est

en crist. opaques, partiellement insol. $H^2O$. Le group' azoté est transf. probablement en benzidine ou azobenzol. R. FABRE.

**Synthèses au moyen de l'amidure de sodium** (VIII). **Alcools phényldiméthyléthylique, benzyl, o-m-p-méthoxybenzyl et p-méthoxybenzyldiméthyléthyliques**; **A. HALLER** et **Ed. BAUER** (*Ann. de Chim.*, t. **9**, p. 5-25; **1** et 2.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **5**, p. 752 et 838, t. **7**, p. 396, t. **11**, p. 237, t. **13**, p. 506.

R. FABRE.

**Sur la dicyclohexylamine : hydrate et alcoolate solides**; **G. FOUQUE** (*C. R.*, t. **166**, p. 394; 3.1918). — L'aptitude des aminès à former des hydrates paraît assez générale. Leur isolement est difficile à cause de leur sol. dans chacun de leurs constituants. La dicyclohexylamine versée sur l'eau, à T < 23°, se prend en masse blanche, $NH(C^6H^{11})^2$, $H^2O$, F. 23°, peu sol. $H^2O$ et dans l'amine primitive. Abandonnée dans une atmosphère d'alcool pendant plusieurs jours à T modérée, elle fournit l'alcoolate $NH(C^6H^{11})^2$, $C^2H^5OH$, arborescences blanc nacré, F. 28°, se dissociant à l'air. Sa prép. n'est possible qu'en raison de la grande diff. de volatilité des constituants. R. FABRE.

**Sur la transformation du d-camphène en acétate d'isobornyll**; **D. E. TSAKALATOS** et **B. PAPACONSTANTINOU** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 198-201; 3.1918). — Sous l'action de $C^2H^4O^2$, en présence de $SO^4H^2$ ou de $ZnCl^2$, le *d*-camphène se transf. en acétate d'isobornyl-*l*. Celui-ci traité par KOH, fournit de l'isobornéol inactif, donnant par $NO^3H$ du camphre inactif. Celui-ci, dér. du *d*-pinène, possède une action physiologique sur la grenouille semblable à celle du camphre naturel. R. FABRE.

**Action de l'acide iodhydrique sur la cinchonine et sur ses isomères : la cinchoniline, la cinchonigine et l'apocinchonine**; **E. LÉGER** (*C. R.*, t. **166**, p. 469; 3.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 240. R. FABRE.

**Genèse de l'inuline chez les végétaux**; **H. COLIN** (*C. R.*, t. **166**, p. 224; 2.1918). — Par des dosages de sucres réducteurs, de saccharose, d'amidon et d'inuline dans les différentes parties de la chicorée, du dahlia et du topinambour, on constate que les feuilles ne délivrent à la plante que des sucres dont la condensation s'effectue tout le long de la tige, ou seulement dans la racine et les tubercules. R. FABRE.

**Transformations de l'inuline dans le tubercule du topinambour, pendant la période de repos; H. COLIN** (*C. R.*, t. **166**, p. 305; 2.1918). — Dubrunfaut avait signalé que les tubercules de topinambour contenaient un suc lévogyre en octobre et dextrogyre en mars. Le saccharose, qui existe toujours, augmente en hiver. Une partie de l'inuline se transforme en saccharose, tandis que l'autre se dégrade en lévulosanes, de pouvoir rotatoire inférieur. C'est pour cette raison que, dans l'industrie de l'alcool, le suc de topinambour, traité en octobre, doit subir une hydrolyse par les acides, tandis que, à la fin de l'hiver, il fermente directement.

R. FABRE.

**Nouvelles observations sur la dégradation de l'inuline et des inulides dans la racine de chicorée; B. GESLIN et J. WOLFF** (*C. R.*, t. **166**, p. 428; 3.1918). — Les inulides, produits de dégradation de l'inuline, possèdent des caractères de fermentescibilité distincts, et l'action de différentes levures permet de suivre les transf. de ces comp. dans la racine pendant sa conservation.

R. FABRE.

**Sur la nomenclature des glucosides cyanhydriques du groupe de l'amygdaline; Em. BOURQUELOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 359-361; 6.1918). — Les 3 monoglucosides du nitrile phénylglycolique étant la prunasine (isomère *l*), la prulaurasine (rac.) et la sambunigrine (isomère *d*), les 3 diglucosides corr. sont l'amygdaline *l* ou gluco-prunasine, l'isoamygdaline ou gluco-prulaurasine, et l'amygdaline *d* ou gluco-sambunigrine.

R. FABRE.

**Influence de la glycérine sur l'activité de l'invertine; Em. BOURQUELOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 65-71 et p. 113-118; 2.1918). — Dans le but d'effectuer la synthèse biochimique du saccharose, l'auteur a tenté de faire agir l'invertine sur le mélange glucose + lévulose, en solution glycérinée plus ou moins diluée. L'invertine utilisée, provenant de la levure haute tuée par l'alcool, ne renfermait ni glucobiases, ni maltase, ni glucosidase α. On observe un ralentissement de l'hydrolyse dû à une action paralysante de la glycérine sur le ferment et à la destruction progressive de l'invertine qui perd son activité en quelques mois, sans qu'on ait constaté d'action synthétisante.

R. FABRE.

**Sur la nécessité d'un accepteur d'hydrogène et d'uu accepteur d'oxygène pour la manifestation des processus d'oxydo-réduction dans les liquides organiques d'origine animale et végétale**; **J. E. ABELOUS** et **J. ALOY** (*C. R.*, t. **166**, p. **130**; **1.1918**). — Si l'on ajoute à du lait de l'aldéhyde salicylique seul, avec $ClO^3Na$ ou avec du bleu de méthylène, on constate qu'il se forme beaucoup plus d'ac. dans le 3e cas; l'accepteur d'H se reforme incessamment, ou bien le leucodérivé abandonne H qu'il avait fixé; cet H, décomposant $O^2$ de l'air, forme $H^2O$ et l'autre O oxyde l'ald. On peut donc admettre l'existence d'un agent, de la nature des ferments solubles, capable de décomposer $H^2O$ en présence d'un accepteur d'H et d'un d'O, tous deux nécessaires pour le phénomène d'oxydo-réduction. R. FABRE.

**Les matières azotées solubles comme indice de la valeur boulangère des farines**; **ROUSSEAUX** et **SIROT** (*C. R.*, t. **166**, p. 190; **1.1918**). — Un taux de N soluble voisin de 16 0/0 de N total est un signe de la bonne plasticité de la pâte. R. FABRE.

**Influence des acides sur la germination**; **L. MAQUENNE** et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **166**, p. 547; **3.1918**). — Les ac. minéraux sont des subst. très nuisibles sur la germination; ils sont très sensibles aux influences des antitoxiques; tels que Ca surtout.

R. FABRE.

**Sur un nouveau procédé d'analyse quantitative**; **Alberto Betim PAES LEME** (*C. R.*, t. **166**, p. 465; **3.1918**).

**Sur une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique**; **R. DUBRISAY** (*Ann. de Chim.*, t. **9**, p. 26-49; **1** et **2.1918**). — Voir *Bull.* (4), t. **15**, p. 267-351-444. R. FABRE.

**Sur la recherche spectrale du bore**; **A. de GRAMONT** (*C. R.*, t. **166**, p. 477; **3.1918**). — Par l'examen du spectre de lignes du B, dissous dans $CO^3Na^2$, dans l'étincelle condensée, après avoir éliminé les lignes appartenant à Al et à Ca, on n'en décèle que 3 dans l'ultraviolet, de $\lambda = 3451,20$; $u_1$ 2497, 82; $u_2$ 2496,87; d'une sensibilité resp. de 1/10.000, 1/100.000, 1/20.000. Application à l'examen des aciers spéciaux et de silicates naturels.

R. FABRE.

**Alcalimétrie et acidimétrie des solutions chlorées utilisées en chirurgie. Dosage des alcalis libres, des carbonates et des**

**bicarbonates alcalins**; **W. MESTREZAT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 259-266; 4.1918). — Le dosage de l'alcalinité est possible après blocage de Cl au moyen de $S^2O^3Na^2$, employé à la dose de 10 cc. de sol. à 1/5 pour 10 cc. d'une liqueur à 0,45 0/0 de Cl actif. Les titrages alcalimétriques ont lieu au moyen de tournesol et de phtaléine comme indicateurs. R. FABRE.

**Sur le dosage de l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth**; **E. LUCE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 349-359; 6.1918). — Le titrage de $NO^3H$, dans ce composé, par alcalimétrie, donne des résultats inexacts par défaut. Le dosage exact peut être exécuté par réduction au moyen de $C^2O^4H^2$, en présence de $SO^4Mu$, méthode préconisée par Debourdeaux (*Th. Doct. Univ.*, Paris, 1903). Mais ce cas, 1 mol. $NO^3H$ transf. 3 mol. $C^2O^4H^2$ :

$$6(C^2O^4H^2.2H^2O) + 2NO^3BiO + SO^4H^2$$
$$= 2NO + 3CO + 9CO^2 + 19H^2O + SO^4.2BiO$$

R. FABRE.

**Séparations nouvelles entre les cinq métaux du groupe soluble dans l'ammoniaque**; **A. CARNOT** (*C. R.*, t. **166**, p. 329; 2.1918). — Séparations basées sur la méthode indiquée précédemment (*Bull.* (4), t. **23**, p. 463). 1° *Cu et Zn* (Laiton). Le ppté par $CO^3Na^2$ et $NH^3$ est calciné et l'on pèse ($CuO + ZnO$). Ce mélange est ensuite soumis au rouge à un courant d'H. On obtient un résidu de Cu et Zn est calculé par différence. — 2° *Cu, Ni, Zn* (Maillechort). Cu est éliminé en sol. chlorhydrique par $S^2O^3Na^2$ à l'éb. On pèse $Cu^2S$. On ppte ensuite Ni et Zn. On calcine en NiO et ZnO, puis on élimine Zn comme dans le cas du laiton. — 3° *Zn et Cd.* La sol. nitrique neutre est add. de $CO^3Am^2$ qui ppte $CO^3Cd$ qu'on pèse en CdO après calc. Zn est sép. par $H^2S$ dans la liq. — 4° *Ni et Co.* L'add. d'oxalate alcalin à une sol. neutre et dil. de sel de Ni, fait passer tout Ni en sol. brune de sulfosel, tandis que Co est entièrement ppté. On pèse, après calc. CoS, et NiS est ppité par add. de $C^2H^4O^2$ à sa sol. — 5° *Ni et Cu.* $Na^2S$ ppte Cu Ni étant maintenu en sol. par $C^2O^4K^2$. — 6° *Cu, Cd, Zn, Co et Ni.* La sol. chlorhydrique est add. à l'éb. de $S^2O^3Na^2$. $Cu^2S$ est ppté. La liq. filtrée neutralisée est add. de $C^2O^4K^2$ puis soumise à $H^2S$ qui ppte Cd et Zn qu'on sépare comme précédemment. $Na^2S$ ajouté à la liq. ppte Co, et on détermine Ni comme dans le 4° cas.

R. FABRE.

**Sur le dosage du vanadium, en présence du molybdène, à l'aide du chlorure titaneux**; **A. TRAVERS** (*C. R.*, t. **166**, p. 289; 2.1918). — Si, à un mélange de V et de Mo, on ajoute une sol. titrée de $TiCl^3$, en présence de KCNS, l'ac. vanadique se réduit le premier et un excès de $TiCl^3$ colore Mo en rouge orangé. Sur l'acier traité par la méthode antérieurement indiquée (*Bull.* (4), t. **23**, p. 375), on dose Va, en ajoutant KCNS avant $TiCl^3$, qu'on introduit jusqu'à teinte vermeil persistant par agitation. Sur une autre prise, on dose ensemble Va et Mo, en n'utilisant l'indicateur KCNS qu'après la réduction et en se servant de $FeCl^3$ comme liqueur de retour. R. FABRE.

**Sur le dosage du tantale dans ses alliages avec le fer**; **M. TRAVERS** (*C. R.*, t. **166**, p. 494; 3.1918). — Pour l'analyse d'un acier attaquable à l'eau régale, on sépare l'ac. titanique par 2 évap. succ. Le ppté est toujours souillé de $SiO^2$ et d'un peu de $Fe^2O^3$. Les ferro-tantales, inattaquables aux ac., sont fondus avec $SO^3Na^2$ et on reprend par ac. dil. On fond avec KOH, $Ta^2O^5$ impur, puis on traite à l'éb. par $SO^4H^2$ dil. Dans les 2 cas, on pèse le résidu insôl. et l'on obtient une sép. satisfaisante des impuretés, en volatilisant cet ac. dans un c^t HCl à 900°. On défalque le poids des impuretés résiduelles du poids primitif, pour obtenir $Ta^2O^5$. Ces séparations s'appliquent à l'ac. niobique. R. FABRE.

**Dosage colorimétrique du tungstène**; **M. TRAVERS** (*C. R.*, t. **166**, p. 416; 3.1918). — L'ac. tungstique donne, par l'action réductrice de $TiCl^3$, un oxyde bleu restant en suspension colloïdale permettant un dosage colorimétrique. Avec une sol. renfermant 1 mgr. par cc., et en employant un léger excès de sol. de $TiCl^3$ corresp. à 2 mgr. Fe par cc., la coloration bleue se maintient, sans floculation, 30 minutes. Il faut éliminer, au préalable, V, P et Mo, qui empêchent la réaction. R. FABRE.

**Notes de laboratoire. Essai du chloral hydraté, des solutions de chloral de titre déterminé et du sirop de chloral**; **M. FRANÇOIS** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 289-299; 11.1917). — 1° Réactions d'identité. Présence de Cl, de comp. aldéhydiques, nature des produits de dédoublement par KOH; 2° Réactions de pureté. Absence de chlorures, volatilisation complète au B.-M. de sol. aq., absence d'alcoolate (dist. en prés. KOH *n.*, add. au distillat de $SO^4H^2$ et $Cr^2O^7K^2$ réduit par alc.); 3° Dosage. Si on laisse en contact 30 minutes la sol. de chloral et NaOH

titrée, l'alcali agit sur $CHCl^3$ formé, d'où erreur par excès dans le titrage de NaOH employée. Par réduction du contact à 1 minute, $CHCl^3$ reste inattaqué, et le dosage devient exact. Les mêmes essais sont applicables aux sol. et au sirop de chloral.

R. FABRE.

**Dosage du soufre urinaire; L. BAUZIL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 189-193; 3.1918). — Application de la méthode de Mohr : pptation, en sol. $C^2H^4O^2$, des sulfates par une sol. titrée de $BaCl^2$, dont on détermine l'excès par alcalimétrie, après transf. en $CO^3Ba$. R. FABRE.

**Sur une technique rapide du dosage des sulfates dans l'urine. Méthode de Mohr modifiée; M. CORDIER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 193-196; 3.1918). — Méthode basée sur les considérations suivantes : 1° pptation de la totalité des phosphates et des oxalates par $(C^2H^3O^2)^2Cu$; 2° élimination des bases terreuses et de l'excès de Cu par $CO^3Na^2$; 3° traitement de l'urine neutralisée, après les opérations précédentes, par une sol. titrée de $BaCl^2$, dont on titre l'excès alcalimétriquement par la méthode de Mohr. R. FABRE.

**Dosage de l'ammoniaque urinaire; A. LECLÈRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 157; 3.1918). — $CO^3Li$ élimine rapidement $NH^3$ de ses comb., altère peu l'urée et les ac. aminés, même les plus fragiles, tels que l'alanine. Son utilisation, dans le dosage de $NH^3$ urinaire, permet d'obtenir rapidement un résultat précis, ainsi que l'évaluation des ac. aminés. R. FABRE.

**Dosage du carbone urinaire; L. BAUZIL** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **17**, p. 317-319; 5.1918). — $CO^2$, provenant de la destruction des mat. org. par $CrO^3$, est transf. en $CO^3Ba$ qu'on titre alcalimétriquement en présence d'hélianthine. R. FABRE.

**Sur la recherche des traces d'albumine, des pseudo-albumines et de l'ovalbumine dans l'urine; action du talc sur l'albumine et les pseudo-albumines; P. GODFRIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 298-305, 326-333, 361-370, 389-395; 5 et 6.1918).

**Remarques sur les urines ictériques; H. PECKER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 292-298; 5.1918).

**Action de l'acide azotique sur certains pigments normaux de l'urine; H. PECKER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 167-

171; 3.1918). — La coloration qui se produit par l'action de $NO^3H$ sur l'urine, est due surtout à la présence de couleurs scatoliques, et elle est attribuée à tort à la présence de l'urobiline.

R. FABRE.

**Rachialbuminimétrie clinique; BOYER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 227-231; 4.1918).

**Evaluation de l'albumine rachidienne dans un liquide céphalo-rachidien hémorragique; BOYER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 231-235; 4.1918).

**Les anneaux colorés dans l'épreuve de Heller; E. DUFAU** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 235-237; 4.1918). — Preuves de l'intervention du rouge scatolique dans la form. de ces anneaux.

R. FABRE.

**Le dosage de l'eau dans les confitures, gelées et marmelades. Etude comparée des méthodes employées. Critique de l'interprétation des résultats; C. N. PELTRIZOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 266-274, 285-292 et 319-326, 4 et 5.1918). — Critique des méthodes actuellement employées, trop imprécises. La dessiccation à l'étuve, pendant 16 heures à 100°, est celle qui donne les résultats les plus voisins de la réalité.

R. FABRE.

**Note sur une nouvelle réaction extrêmement sensible de l'apomorphine; L. P. J. PALET** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **17**, p. 171-174; 3.1918). — A 1 ou 2 $g^{ttes}$ de sol. d'alcaloïde, on ajoute 1 à 2 cc. de réactif de Guglialmelli (tungstate de Na : 25 gr.; $AsO^4H^3$ : 20 gr.; $H^2O$ : 200 cc.). On agite 2 minutes, et on ajoute 10 cc. de sol. sat. de $CO^3Na^2$; il se forme une col. bleu indigo colorant l'alc. amylique en bleu intense, $C^6H^6$ en violet, et l'éther acétique en violet virant au vert par $SnCl^2$. Sensibilité de la réaction : 1/500.000.

R. FABRE.

**Recherches toxicologiques sur le chlorure de baryum; J. ALOY** et **A. COURNET** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 76-79; 2.1918). — La dose toxique de $BaCl^2$ est de 25 à 90 mgr. par kg. d'animal, par la voie gastrique, et de 1 à 15 mgr. par la voie cutanée. La recherche a lieu à l'état de $SO^4Ba$ sur le résidu de calcination et, même pour des doses très fortes et dans les cas de mort très rapide, Ba ne peut être retrouvé que dans le tube digestif, où il existe en faible quantité. Cette recherche doit être effectuée dans toute expertise toxicologique, car Ba n'est révélé par aucun symptôme ni aucune lésion.

R. FABRE.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### SÉANCE DU VENDREDI 27 DÉCEMBRE 1918.

*Présidence de* M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résidant :

M. le Directeur de la Société du Laboratoire-Usine, 22, rue de l'Arcade à Paris, présenté par MM. Georges Boiteau et Conrad Satie.

*Un nouveau réactif des bases et des acides.*

M. Marc Chauvierre indique l'emploi et la préparation d'un réactif des acides d'une extrême sensibilité : c'est tout simplement une décoction de betterave rouge.

On peut déceler avec ce réactif des quantités très faibles d'acide organique.

### SÉANCE DU VENDREDI 10 JANVIER 1919.

*Présidence de* M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. le Directeur de la Société du Laboratoire-Usine, 22, rue de l'Arcade, à Paris.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Georges HARTENSTEIN, ingénieur chimiste, licencié es sciences, 44, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. CARRÉ et MARQUIS.

M. Désiré LEROUX, préparateur de chimie à l'Ecole d'application des Manufactures de l'Etat, 70, boulv. de Sébastopol, Paris, présenté par MM. POULENC et VALEUR.

M. Lucien LEROUX, chimiste attaché au Muséum d'Histoire naturelle, 70, boulv. de Sébastopol, Paris, présenté par MM. POULENC et VALEUR.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Marcel ARRIRAT, étudiant, 2, rue Peyras, à Toulouse, présenté par MM. GAY et SUBRA.

M. SWARTS, professeur à l'Université de Gand, présenté par MM. HALLER et MARQUIS.

M. le Président salue M. le Professeur Swarts, de l'Université de Gand, présent à la séance.

Il adresse les félicitations de la Société à notre collègue M. BERGER, membre de la Commission des Poudres, qui a reçu la croix de chevalier de la Légion d'honneur au titre militaire.

Un pli cacheté n° 249 a été déposé par M. PASCAL, à la date du 6 janvier 1919.

M. PASCAL ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 231, ce pli est ouvert en séance. Il contient un mémoire *Sur les densités des mélanges sulfonitriques* en collaboration avec M. Garnier, qui sera publié au *Bulletin*.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

*Synthèses dans la série de l'indol, homologues du dioxindol et de l'isatine*, thèse de Doctorat ès sciences de M. Martinet.

*Le soufflage du verre dans les laboratoires scientifiques et industriels*, de M. Henri Vigreux.

*Catalysis in industrial Chemistry*, de G. G. Henderson.

*The natural organic colouring Matters*, de A. G. Perkin et A. E. Everest.

*Recent advances in organic Chemistry*, de A. W. Stewart.

*Contribution à l'étude du remplacement du platine par un alliage dans les appareils d'analyse électrolytique.*

MM. Nicolardot et Boudet indiquent les résultats obtenus à l'aide des électrodes en alliage d'or platine, dont ils ont proposé l'emploi à la place du platine, soit pour remédier à la pénurie de ce métal, soit pour diminuer le prix de revient des appareils utilisés en électrolyse. Un tel alliage, employé comme cathode, permet d'exécuter les analyses avec la même précision qu'une électrode en platine ; comme anode, l'alliage est un peu plus attaqué que l'anode en platine, mais pour des analyses industrielles courantes (en l'absence de cyanures) la précision obtenue est très suffisante.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 3. — Sulfates neutres et acides de sodium (1) ; par MM. Paul PASCAL et ERO.

(23.12.1916)

Certaines des questions touchant l'industrie des acides chlorhydrique et nitrique soulèvent des problèmes d'un intérêt très général. Ainsi, les conditions de coulée du bisulfate dans les fours à acide nitrique, la nature du sel coulé, les transformations qu'il subit sur les champs d'épandage et dans les lavages dont il peut être ultérieurement l'objet, nous amènent naturellement à l'étude de la nature et des domaines de stabilité des sulfates neutres et acides de sodium.

Il s'en faut que cette étude ait atteint un caractère définitif. Le bisulfate de sodium $SO^4NaH$ a été obtenu par Marignac (2) en évaporant à 50° sa solution dans l'eau contenant un excès d'acide; l'évaporation à la température ordinaire lui a donné l'hydrate $SO^4HNa,H^2O$ auquel Rose (3), Berzélius et Thomson (4) attribuent

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 193 déposé par M. Pascal le 23 décembre 1916, et ouvert dans la séance du 13 décembre 1918.

(2) Marignac, *Ann. des Mines* (5), 1857, t. 12, p. 1.

(3) Rose, *Ann. Phys. Chem. Pogg*, 1851, t. 82, p. 545 et *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, 1851, t. 80, p. 233.

(4) Thomson, *Ann. of. Philos.*, 1825, t. 28, p. 437.

une molécule et demie d'eau de cristallisation. D'après les auteurs anciens, ces deux sels ne peuvent être recristallisés dans l'eau; on n'obtiendrait alors que le sel $SO^4NaH,SO^4Na^2,nH^2O$ sur le degré d'hydratation duquel les avis sont fort partagés, autant qu'on peut en juger par les travaux de Rose, de Marignac, venant après ceux de Heumann (1) et do Mitscherlisch (2). Il faut signaler cependant que M. Colson (3), en refroidissant au-dessous de zéro des solutions de bisulfate de sodium, a obtenu du sulfate neutre, et il base sur ce phénomène un mode de fabrication d'acides sulfuriques dilués, sur lequel nous reviendrons.

En dissolvant, au contraire, le bisulfate dans l'acide sulfurique concentré, Brindley (4), Volney (5) et Schultz (6) ont obtenu un sel acide $SO^4NaH,SO^4H^2$ (Lescœur (7) en a préparé l'hydrate à $1,5H^2O$) dont ils se contentent de signaler la facile décomposition par l'eau. Plus récemment, d'Ans (8) a étudié à 25° la solubilité du sulfate neutre dans l'acide sulfurique à divers degrés de dilution.

A noter, dans le même ordre d'idées, le sel double $SO^4Na^2$, $2SO^4HNa$, préparé anciennement par Thomson, qui n'a plus été réétudié, sans doute à cause des difficultés de son obtention, et finalement les mesures de résistance électrique des solutions de bisulfate effectuées par M. Boizard (9), qui ne s'interprètent bien qu'en admettant une hydrolyse profonde à toute concentration.

Disons tout de suite que nous avons vérifié l'existence des sels anhydres précédents, déterminé la composition de leurs hydrates, et précisé leur décomposition par l'eau. Il nous a suffi pour cela d'étudier l'équilibre du système ternaire ($SO^4Na^2,SO^4H^2,H^2O$) à différentes températures lorsque les phases solides en contact avec le liquide sont les sels :

| | | |
|---|---|---|
| $SO^4Na^2$ | $SO^4Na^2,SO^4NaH$ | $SO^4NaH,SO^4H^2$ |
| $SO^4Na^2,7H^2O$ | $SO^4NaH$ | $SO^4NaH,SO^4H^2,1,5H^2O$ |
| $SO^4Na^2,10H^2O$ | $SO^4NaH,H^2O$ | $2SO^4NaH,SO^4Na^2$ |

(1) Heumann, *Rep. f. Pharm.*, 1844, t. **84**, p. 356.
(2) Mitscherlisch, *Ann. Phys. Chem. Pogg*, 1836, t. **39**, p. 198.
(3) Colson, *Ann. Phys. Chem.*, 1903, t. **29**, p. 276.
(4) Brindley, *Brevet anglais*, 17 oct. 1891, 17.796.
(5) Volney, *J. of. amér. Chem. Soc.*, 1901, t, **23**, p. 489, 820 et 1902, t. **24**, p. 222.
(6) Schultz, *Ann. Phys. Chem. Pogg*, 1836, t. **39**, p. 198.
(7) Lescœur, *C. R.*, 1874, t. **78**, p. 1044.
(8) D'Ans, *Zeit. anorg. Chem.*, 1909, t. **81**, p. 91.
(9) Boizard, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. **13**, p. 356.

Nous n'avons jamais observé la formation de l'hydrate du sel intermédiaire $SO^4Na^2,SO^4NaH$, ni celle de l'hydrate $SO^4Na^2,2,5$ ou $3H^2O$ qui en dériverait par hydrolyse d'après Rose et Heumann, mais nous avons rencontré une fois, de façon tout à fait exceptionnelle, des cristaux du sel $2SO^4NaH,SO^4Na^2$ de Thomson. Nous croyons donc pouvoir limiter à neuf le nombre des sulfates neutres ou acides de sodium, anhydres ou hydratés, susceptibles d'exister en équilibre avec leurs solutions.

L'étude du système ternaire a été faite de deux façons différentes. Pour les températures inférieures à 120°, nous avons déterminé la solubilité du sulfate de soude dans les acides sulfuriques de diverses concentrations, à une température maintenue constante à 1/2 degré près, jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. A ce moment, on procédait à l'analyse définitive du liquide et du solide.

La première série de nombres donnait dans le diagramme ternaire le point figuratif L ou L' du liquide saturé ; la seconde donnait le point figuratif S en S' du solide encore mouillé d'un peu

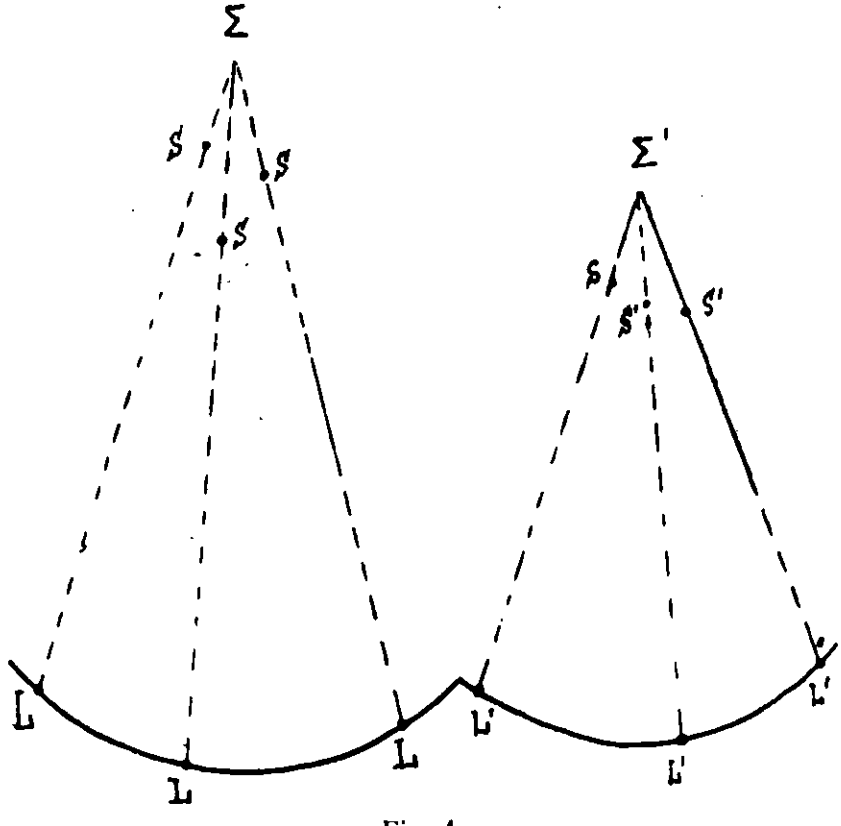



Fig. 1.

de liquide. Les droites LS, L'S' devant passer par les points Σ ou Σ' figuratifs des sels correspondants, on avait la composition de

ces derniers à l'aide d'une simple construction graphique (1), d'une précision très satisfaisante.

Quand les limites des domaines de stabilité des différents sels ont été déterminées, il n'est plus toujours nécessaire de faire l'analyse du solide, au moins pour les points intermédiaires destinés à préciser le détail des isothermes de la surface d'équilibre. Dans cet ordre d'idées on peut mettre alors en œuvre le second mode opératoire, consistant à tracer par les procédés habituels la courbe de refroidissement d'un mélange de composition connue, et à déterminer la température à laquelle un solide commence à apparaître. Ce deuxième mode opératoire, un peu moins précis que le premier, a été réservé particulièrement à l'étude des mélanges difficiles à liquéfier complètement, ou à l'étude des phénomènes de métastabilité aux très basses températures. Il a parfois l'avantage de donner des renseignements utiles sur les transformations subies par la phase solide au cours du refroidissement, et il permet souvent de saisir aux températures ordinaires des états d'équilibre instables impossibles à réaliser autrement.

Pour résumer les résultats obtenus successivement par ces deux méthodes, nous prendrons pour constituants indépendants du liquide les trois corps $SO^4Na^2$,$SO^4H^2$,$H^2O$ ; et nous indiquerons, pour chaque température, la composition du liquide et la nature du solide ou des solides en équilibre. (Voir tableau ci-contre.)

Les déterminations précédentes permettent de fixer déjà de façon satisfaisante les domaines d'existence de ces divers sels. Pour achever de les délimiter aux températures très hautes ou très basses, et pour définir plus exactement la forme des isothermes sur la nappe « bisulfate », nous avons procédé à des déterminations basées sur les méthodes de l'analyse thermique.

Le bisulfate de sodium fond à 185° ; son hydrate $SO^4NaH,H^2O$ fond à 112°, de façon assez nette. Il n'en est plus de même du sel acide $SO^4NaH,SO^4H^2$ et de son hydrate $SO^4NaH,SO^4H^2,1,5H^2O$. Le premier est complètement liquide au-dessus de 107°,5, mais sa solidification traine au moins jusqu'à 102°, l'hydrate est complètement liquide à 131° (2). Quant au sel intermédiaire $SO^4NaH,SO^4Na^2$, il se décompose à 174° et se liquéfie partiellement avec dépôt de sulfate neutre anhydre.

En dissolvant du sulfate de sodium dans des acides sulfuriques de diverses concentrations, et en déterminant la température de

(1) « Méthode des restes » de Schreinemackers.

(2) Le point de fusion de 90° donné par Lescœur est la température à laquelle ses cristaux se liquéfient en se décomposant en $SO^4HNa$ et $SO^4HNa,SO^4H^2$.

| Température. | Composition du liquide. $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | $H^2O$. | Nature du solide. |
|---|---|---|---|---|
| — 30° | 26,80 | 3,10 | 70,1 | $SO^4HNa, SO^4Na^2$ (métastable) |
| — 30 | 37,10 | 2,30 | 60,6 | Id. |
| — 30 | 42,80 | 1,60 | 55,6 | $SO^4HNa, SO^4Na^2$ |
| — 3 | 10,90 | 10,25 | 78,85 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ |
| — 3 | 22,40 | 20,10 | 57,50 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| — 3 | 27,10 | 16,0 | 56,90 | Id. |
| — 3 | 32,10 | 9,10 | 58,80 | $SO^4NaH, H^2O$ (métastable) |
| + 5 | 8,75 | 13,94 | 77,31 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ |
| + 5 | 14,96 | 25,55 | 59,49 | Id. |
| + 5 | 16,70 | 33,30 | 50,00 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ et $SO^4Na^2$ |
| + 5 | 25,05 | 25,74 | 49,21 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 5 | 33,60 | 16,23 | 50,17 | Id. |
| + 5 | 45,90 | 4,95 | 49,15 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ et $SO^4NaH, H^2O$ |
| + 5 | 48,60 | 4,19 | 47,21 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| + 5 | 58,78 | 3,96 | 37,26 | $SO^4NaH$ |
| + 5 | 70,80 | 0,95 | 28,25 | Id. |
| + 5 | 81,70 | 0,19 | 18,11 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ |
| + 5 | 88,70 | 3,02 | 8,28 | Id. |
| + 14 | 0 | 25,90 | 74,10 | $SO^4Na^2, 7H^2O$ |
| + 14 | 9,50 | 34,15 | 56,35 | Id. |
| + 14 | 7,13 | 19,81 | 73,06 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ |
| + 14 | 13,40 | 28,50 | 58,10 | Id |
| + 14 | 20,19 | 33,35 | 56,46 | $SO^4Na^2$ |
| + 14 | 24,54 | 28,58 | 46,88 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 14 | 29,97 | 22,77 | 47,26 | Id. |
| + 14 | 33,88 | 17,74 | 48,38 | Id. |
| + 14 | 48.12 | 5,63 | 46,25 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| — 14 | 58,68 | 4.54 | 36,78 | $SO^4NaH$ |
| | | 8,68 | 32,64 | $SO^4NaH, H^2O$ (métastable) |
| + 14 | 63,78 | 2,09 | 34,13 | $SO^4NaH$ |
| + 14 | 70,76 | 1,20 | 28,04 | Id. |
| + 14 | 81,66 | 0,35 | 17,99 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ |
| + 14 | 81,68 | 0,32 | 18,00 | Id. |
| + 14 | 87,92 | 3,44 | 8,64 | $SO^4NaH, SO^4H^2$ |
| + 14 | 88,30 | 3,64 | 8,06 | Id. |
| + 14 | 91,69 | 5,95 | 2,36 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ (métastable) |
| + 14 | 85,00 | 15,05 | 0 | $SO^4NaH.SO^4H^2$ |

| Température. | Composition du liquide. | | | Nature du solide. |
|---|---|---|---|---|
| | $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | $H^2O$. | |
| + 15° | 23,30 | 33,70 | 43,00 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 23 | 10,11 | 29,29 | 60,60 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ |
| + 23 | 13,37 | 35,52 | 51,31 | Id. |
| + 23 | 13,56 | 34,05 | 52,39 | $SO^4Na^2, 10H^2O$ et $SO^4Na^2$ |
| + 23 | 19,38 | 34,65 | 45,97 | $SO^4Na^2$ |
| + 23 | 26,61 | 30,08 | 42,59 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 23 | 43,76 | 9,42 | 46,82 | Id. |
| + 23 | 56,09 | 6,23 | 37,68 | $SO^4NaH, H^2O$ et $SO^4NaH$ |
| + 23 | 63,93 | 2,78 | 33,29 | $SO^4NaH$ |
| + 23 | 64,06 | 7,54 | 28,90 | $SO^4NaH, H^2O$ (métastable) |
| + 23 | 79,40 | 1,84 | 18,76 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ |
| + 23 | 83,89 | 14,71 | 1,47 | $SO^4NaH, SO^4H^2$ |
| + 23 | 87,29 | 3,95 | 12,66 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ et $SO^4NaH, SO^4H^2$ |
| + 36 | 19,31 | 35,54 | 15,15 | $SO^4Na^2$ |
| + 36 | 26,46 | 32,98 | 40,56 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 36 | 26,98 | 37,89 | 35,13 | $SO^4Na^2$ (métastable) |
| + 36 | 42,31 | 17,61 | 40,05 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| + 36 | 53,07 | 12,53 | 33,40 | Id. |
| + 36 | 65,41 | 6,05 | 37,61 | $SO^4NaH$ |
| + 36 | 81,96 | 18,09 | 0 | $SO^4NaH, SO^4H^2$ |
| + 36 | 86,20 | 6,69 | 7,11 | Id. |
| + 56 | 8,47 | 34,63 | 66,90 | $SO^4Na^2$ |
| + 56 | 12,81 | 34,99 | 52,20 | Id. |
| + 56 | 18,69 | 36,65 | 44,66 | Id. |
| + 56 | 25,10 | 36,88 | 38,02 | $SO^4NaH, SO^4Na^2$ |
| + 56 | 33,21 | 40,51 | 26,28 | $SO^4NaH, H^2O$ (métastable) |
| + 56 | 51,15 | 19,86 | 28,99 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| + 56 | 41,35 | 33,00 | 25,65 | Id. |
| + 56 | 60,45 | 11,57 | 27,98 | $SO^4NaH$ |
| + 56 | 62,72 | 8,14 | 28,84 | Id. |
| + 56 | 74,63 | 5,24 | 20,13 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| + 56 | 76,54 | 5,68 | 17,78 | $SO^4NaH, SO^4H^2, 1,5H^2O$ |
| + 56 | 78,30 | 4,49 | 17,21 | Id. |
| + 56 | 78,46 | 21,54 | 0 | $SO^4NaH, SO^4H^2$ |
| + 56 | 81,15 | 15,20 | 3,65 | Id. |
| + 56 | 83,25 | 9,30 | 7,45 | Id. |

| Température. | Composition du liquide. | | | Natur. du solide. |
|---|---|---|---|---|
| | $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | $H^2O$. | |
| + 75° | 23,10 | 41,80 | 35,10 | $SO^4Na^2$ et $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |
| + 75 | 31,80 | 42,40 | 25,80 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |
| + 75 | 55,20 | 20,10 | 24,70 | $SO^4NaH,H^2O$ et $SO^4NaH$ |
| + 75 | 63,40 | 11,10 | 35,50 | $SO^4NaH$ |
| + 75 | 69,80 | 12,30 | 17,90 | Id. |
| + 75 | 77,40 | 13,40 | 9,20 | $SO^4NaH,SO^4H^2$ |
| + 75 | 75,30 | 24,90 | 0 | Id. |
| + 97 | 8,53 | 34,89 | 56,58 | $SO^4Na^2$ |
| + 97 | 15,03 | 40,63 | 44,31 | Id. |
| + 97 | 20,22 | 44,22 | 35,56 | Id. |
| + 97 | 24,02 | 44,37 | 31,61 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |
| + 97 | 31,91 | 44,13 | 23,96 | Id. |
| + 97 | 33,10 | 44,10 | 22,80 | Id. |
| + 97 | 34,20 | 48,29 | 17,51 | Id. |
| + 97 | 35,53 | 51,89 | 12,58 | $SO^4NaH,H^2O$ |
| + 97 | 42,97 | 37,78 | 19,35 | $SO^4NaH$ |
| + 97 | 56,60 | 21,02 | 22,38 | Id. |
| + 97 | 61,92 | 15,88 | 22,20 | Id. |
| + 97 | 65,00 | 15,60 | 19,40 | Id. |
| + 97 | 68,09 | 20,43 | 11,48 | Id. |
| + 97 | 70,98 | 21,71 | 7,31 | $SO^4NaH,SO^4H^2$ |
| + 97 | 71,16 | 29,43 | 0 | Id. |
| + 97 | 72,50 | 27,60 | 0 | $2SO^4NaH,SO^4H^2$ |
| + 97 | 73,20 | 18,00 | 8,80 | $SO^4NaH$ (métastable) |
| + 120 | 32,67 | 49,00 | 18,33 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |
| + 120 | 34,50 | 50,10 | 15,40 | Id. |
| + 120 | 36,50 | 53,20 | 10,30 | $SO^4NaH$ |
| + 120 | 51,20 | 32,26 | 16,54 | Id. |
| + 120 | 57,70 | 26,80 | 15,50 | Id. |
| + 120 | 61,55 | 27,50 | 7,95 | Id. |
| + 120 | 64,58 | 35,61 | 0 | Id. |

solidification commençante des liquides ainsi obtenus, on a obtenu les points suivants :

| Composition du liquide. | | | Température de solidification. | Premier solide déposé. |
|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | $H^2O$. | | |
| 41,75 | 50,20 | 5,05 | 169°5 | $SO^4NaH$ |
| 48,67 | 47,23 | 4,10 | 159,5 | Id. |
| 49,20 | 45,00 | 16,50 | 160,5 | Id. |
| 52,09 | 40,41 | 7,00 | 149,5 | Id. |
| 38,50 | 45,00 | 16,50 | 91,5 | $SO^4NaH, H^2O$ |
| 33,00 | 45,00 | 22,00 | ⩾145 | $SO^4Na^2$ |
| 29,05 | 57,20 | 13,45 | ⩾170 | Id. |

De même, en ajoutant au bisulfate, soit de l'acide sulfurique, soit du sulfate neutre, on a observé les propriétés thermiques ci-dessous :

| Composition du liquide. | | | | Solidificat. comm. | Solide déposé. | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | ou $SO^4NaH$. | et $SO^4H^2$. | | | |
| 40,84 | 59,16 | 100 | 0 | 185° | $SO^4NaH$ | |
| 43,80 | 56,20 | 95 | 5 | 180 | Id. | |
| 46,75 | 53,25 | 90 | 10 | 176 | Id. | |
| 52,67 | 47,33 | 80 | 20 | 166 | Id. | Arrêt de refroidissement après surfusion vers 100°. |
| 58,59 | 41,41 | 70 | 30 | 145,5 | Id. | |

| $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | ou $SO^4NaH$. | et $SO^4Na^2$. | Solidificat. comm. | Solidificat. finiss. | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 40,84 | 59,16 | 100 | 0 | 185° | 179,5 | Cristaux mixtes isomorphes de $SO^4NaH$, déposés. |
| 40,02 | 59,98 | 98 | 2 | 180,5 | 174 | |
| 38,80 | 61,20 | 95 | 5 | 176,5 | 174 | |
| 37,78 | 62,22 | 92,5 | 7,5 | 176 | 174 | $SO^4NaH$, $SO^4Na^2$ déposé. |
| 36,76 | 63,24 | 90 | 10 | 178,5 | 174,5 | |
| 35,94 | 64,06 | 88 | 12 | 245 | 174,5 | Arrêt à 179° } $SO^4Na^2$ déposé. |
| 34,71 | 65,29 | 85 | 15 | >>250 | 173,5 | Arrêt à 178,5 } |

Enfin, des essais cryoscopiques, effectués aux températures très basses, ont donné un certain nombre de points utiles, tels que :

| Composition du liquide. | | | Point de congél. | Solide déposé. |
|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$. | $SO^4Na^2$. | $H^2O$. | | |
| 12,50 | 3 | 84,5 | — 9 | Glace |
| 15 | 5 | 80 | —10 | $SO^4Na^2,10H^2O$ et glace |
| 22,50 | 10 | 67,5 | — 7 | $SO^4Na^2,10H^2O$ |
| 24,25 | 3 | 72,75 | —17 | Glace |
| 30 | 3 | 67 | —24 | Id. |
| 30 | 10 | 60 | —11 | $SO^4Na^2,10H^2O$ |
| 35 | 7,5 | 57,5 | —24 | glace; $SO^4Na^2,10HO$ et $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |
| 40 | 7,5 | 52,5 | — 1 | $SO^4NaH,H^2O$ (métastable) |
| | | | —21 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ (stable) |
| 42,8 | 1,6 | 55,6 | —45 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ et $SO^4H^2,4H^2O$ |
| 45 | 4 | 51 | — 6 | $SO^4NaH,SO^4Na^2$ |

On peut alors tracer le réseau d'isothermes dans le système de coordonnées trilinéaires habituel. Sur la figure 2 qui en repré-

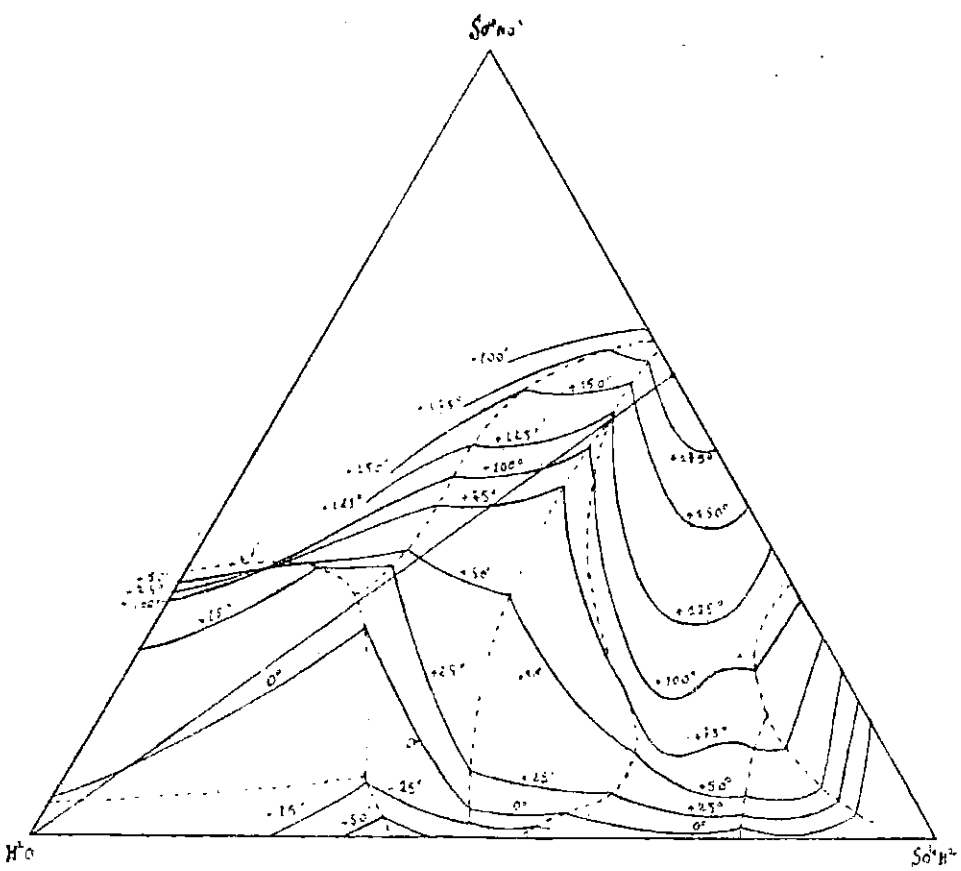
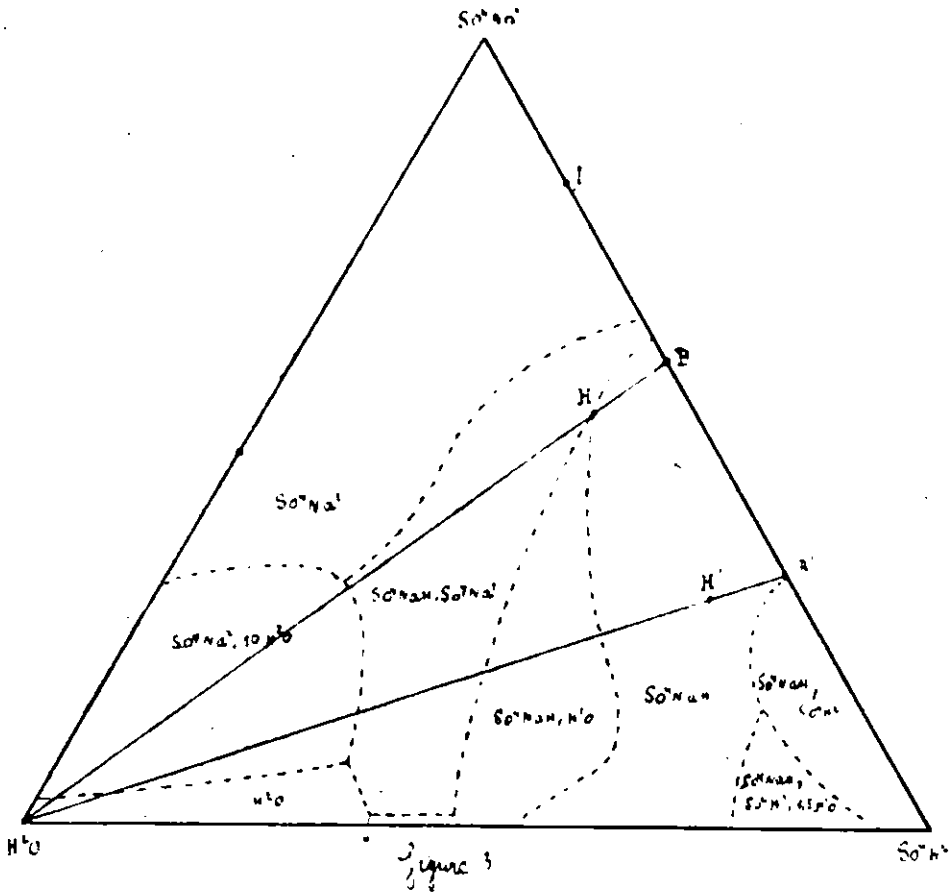



Fig. 2.

sente une partie de 25 en 25 degrés, on remarquera la nappe

représentative du sulfate neutre anhydre qui se recouvre elle-même aux températures élevées et pour les faibles teneurs en acide sulfurique ; on notera également l'accroissement notable de la solubilité du sulfate due à l'addition d'acide à l'eau. La figure 3




donne seulement les domaines de stabilité ainsi que les points figuratifs B,H, du bisulfate et de son hydrate ; D, du sel neutre décahydraté ; I du sel intermédiaire $SO^4NaH,SO^4Na^2$, B' et H' les points relatifs au sel triacide et à son hydrate. Nous allons nous y arrêter un instant.

Remarquons d'abord que le point T représentant l'équilibre simultané d'un liquide, du sulfate neutre anhydre, du sulfate neutre décahydraté et du sel intermédiaire se trouve situé au-dessus de la droite « eau-bisulfate », dont les points représentent toutes les solutions possibles de ce dernier sel.

Des essais spéciaux effectués entre $+5°$ et $+25°$ sur des solutions de bisulfate nous ont montré qu'elles ne peuvent coexister qu'avec le sel intermédiaire $SO^4NaH,SO^4Na^2$ ; mais la marge est faible, et un petit déficit d'acidité permet aussitôt le dépôt de sulfate neutre anhydre. C'est seulement au-dessous de $+4°$ environ

que les solutions de bisulfate pur dans l'eau peuvent déposer du sulfate neutre décahydraté, tandis qu'à la température ordinaire elles ne peuvent que donner le sel $SO^4NaH,SO^4Na^2$.

Pour faire cristalliser du bisulfate, il est indispensable d'ajouter une quantité notable d'acide à la solution. Comme le montrent nettement nos diagrammes, dès que le dissolvant sera un acide d'au moins 45 0/0 en $SO^4H^2$, on obtiendra à la température ordinaire le bisulfate hydraté $SO^4NaH,H^2O$; il faudra atteindre 65 0/0 en $SO^4H^2$ pour avoir à coup sûr le bisulfate anhydre $SO^4HNa$. Enfin, les bisulfates acides n'apparaissent que si on prend pour dissolvant du bisulfate des acides sulfuriques à 80 0/0.

Ainsi se trouvent raccordées et précisées les indications des anciens auteurs signalées au début de ce travail.

Nous ajouterons encore qu'il est impossible d'après notre diagramme de faire cristalliser le sel intermédiaire $SO^4NaH,SO^4Na^2$ par dissolution dans l'eau ; la droite des points figuratifs de ses solutions aqueuses ost tout entière extérieure au domaine do ce sel ; la cristallisation doit donc donner forcément du sulfate neutre, comme il est facile de le vérifier directement. Quand la température de cristallisation est basse et la solution diluée, on obtient le sulfate hydraté ; quand au contraire la température monte ou quand la concentration s'élève (solution plus acide et déshydratante) on obtient le sulfate neutre anhydre.

Ces remarques permettent de comprendre pourquoi les eaux de ruissellement des champs d'épandage de bisulfate laissent déposer du sulfate neutre, formé directement ou en deux temps, et dont la cristallisation est encore facilitée par la neutralisation du liquide acide aux dépens du terrain calcaire.

Nous sommes également à même de faire maintenant la critique des brevets qui prétendent obtenir de l'acide sulfurique en utilisant l'hydrolyse du bisulfate de sodium. Les graphiques précédents montrent qu'il peut y avoir deux façons de conduire l'opération : ou bien récupérer toute l'acidité du bisulfate en faisant déposer le sulfate décahydraté de solutions relativement peu concentrées, à l'aide d'un refroidissement énergique, ou bien consentir à perdre une partie de l'acidité du bisulfate en partant de solutions concentrées, laissant déposer le sel intermédiaire, sans qu'il soit besoin de recourir à un refroidissement onéreux.

Dans le premier cas, une marche possible des opérations — et la plus avantageuse sans doute — est la suivante. Dissoudre le bisulfate à la température ordinaire jusqu'à en avoir une disso-

lution à 40 ou 45 0/0 (représentée par le point $P_1$ de la figure 4 (1) ; refroidir ensuite à —20° environ, en amorçant au besoin avec le

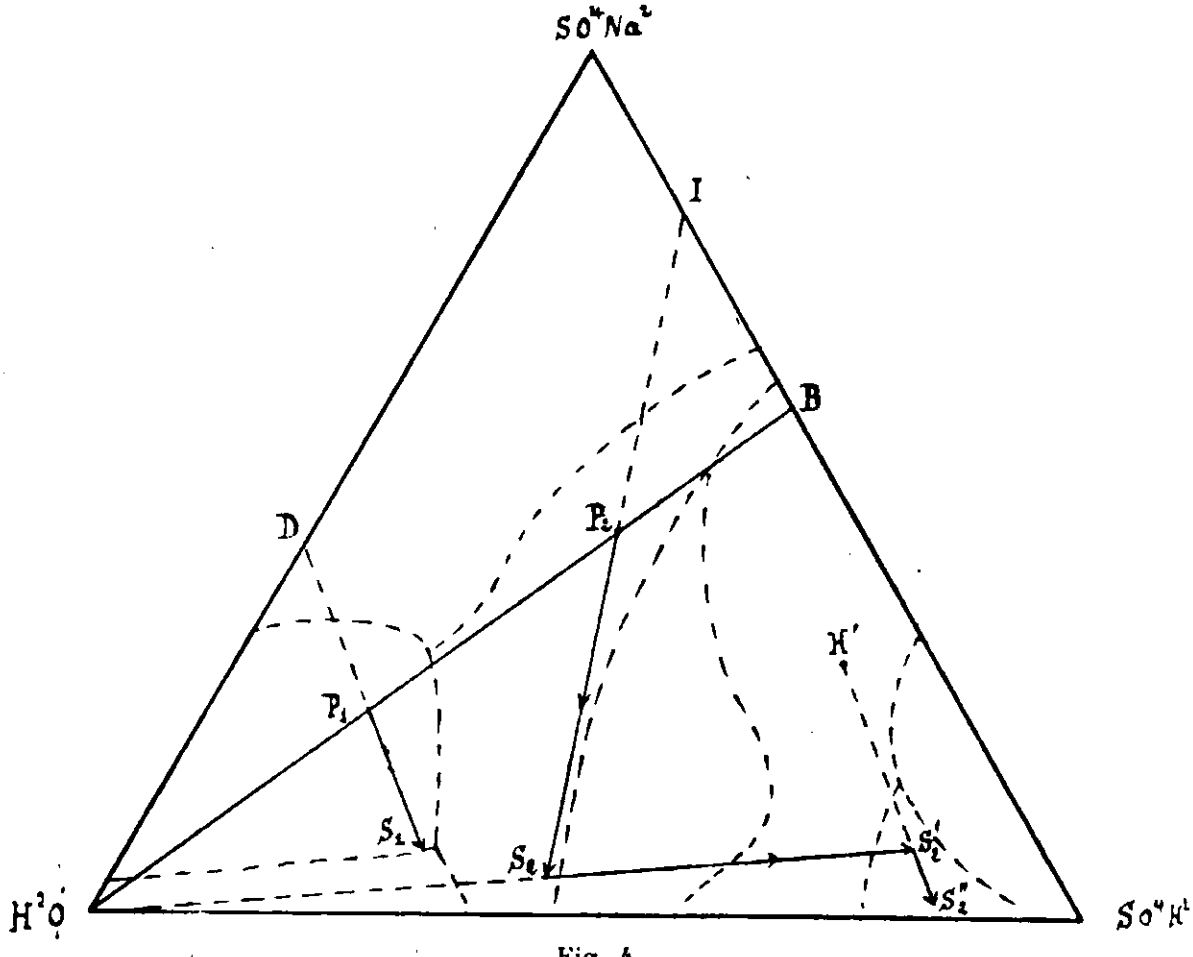



Fig. 4.

décahydrate. Le liquide initial se sépare en deux phases : l'une, solide, représentée par le point D, l'autre, liquide, représentée par le point $S_1$, auquel correspond une teneur de 10 0/0 environ de $SO^4Na^2$ encore dissous, et 30 0/0 au plus d'acide sulfurique.

Dans le second cas, on sera amené à préparer une solution concentrée ($P_2$), telle que la droite $IP_2$ passant par son point figuratif soit juste tangente à la limite du domaine du bisulfate hydraté $SO^4NaH,H^2O$ ; cette solution est à 75 0/0 environ de bisulfate anhydre et peut être faite à 100°. Par refroidissement jusqu'à la température ordinaire, elle se partagera en une phase solide I, et la phase liquide $S_2$ contenant 7,5 0/0 environ de sulfate anhydre et 50 0/0 d'acide sulfurique. On ne peut espérer dépasser cette concentration, autrement que par évaporation. De l'eau

(1) Ce qui est possible comme le faisait prévoir l'orientation des isothermes sur la nappe « bisulfate ».

faiblement acide s'élimine alors, la majeure partie du sulfate dissous se précipite et le point figuratif du liquide décrit jusqu'à la température ordinaire le chemin $S_2S'_2S''_2$.

Dans la première marche, le montage de la solution initiale est sensiblement indépendant de la « cuisson » plus ou moins parfaite du bisulfate à cause du parallélisme approché des droites $DP_1$ et IB; dans le deuxième cas, au contraire, il y aura intérêt à pousser la concentration et la température de dissolution initiale quand le bisulfate aura été bien cuit et présentera par suite un déficit en acidité (1).

Le bilan des deux opérations peut être également fait à l'aide du graphique précédent.

*1re marche.* — Une tonne de bisulfate donne 2t,35 environ de solution ($P_1$) ; après cristallisation, on obtient du sel décahydraté et du liquide dans le rapport pondéral $\frac{P_1S_1}{P_1D} = 0,72$ environ ; d'où résulte 1t,35 d'acide à 30 0/0 environ, contenant la totalité de l'acidité initiale, soit 0t,408 de $SO^4H^2$.

*2e marche.* — Une tonne de bisulfate donne ici 1t,33 de solution chaude ; le rapport des poids de sel déposé à froid et de liquide séparé est égal à $\frac{P_2S_2}{P_2I}$ soit 1 sensiblement. Il en résulte l'obtention de 0t,66 environ d'acide à 50 0/0 ou 0t,33 d'acidité récupérée ; le rendement est encore de 80 0/0.

Si l'on utilise en particulier la chaleur emportée par le bisulfate au moment de la coulée pour faire rapidement et facilement la solution initiale, le second procédé se présente comme plus économique que le premier et susceptible de fournir un acide encore faible mais utilisable. Ainsi il permet un décapage plus rapide que la solution de bisulfate équivalente parce que son ionisation n'est pas diminuée par la présence d'une quantité importante de sulfate de sodium.

On peut enfin préciser la fusibilité et la constitution des bisulfates industriels; le diagramme de fusion des mélanges de sulfate neutre et d'acide sulfurique est donné par la figure 5, d'où l'on tire les indications suivantes :

Tous les bisulfates industriels ayant une acidité inférieure à 36 0/0 sont partiellement liquides aux températures ordinaires de coulée; ils tiennent en suspension du sulfate neutre anhydre qui, par refroidissement, se transforme à 179° en sulfate intermédiaire

(1) Dans la pratique, cette marche est souvent gênée par la cristallisation du bisulfite hydraté métastable.

$SO^4NaH,SO^4Na^2$. La température continuant à descendre, la proportion du sel déposé s'accroît jusqu'au moment où on atteint 174°.

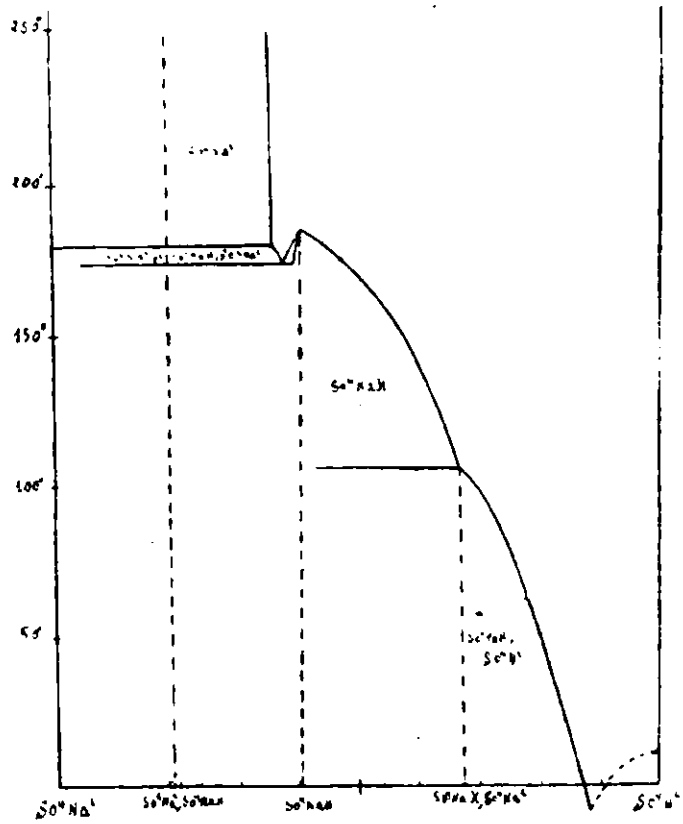


Fig. 5.

A ce moment, le liquide restant se prend, à température constante, en un mélange eutectique de sulfate intermédiaire et de bisulfate à peu près purs, dont l'acidité moyenne est de 38 0/0.

Jusqu'à cette dernière acidité, la température de fusion totale des bisulfates avait décrû rapidement quand l'acidité augmentait; au delà, le point de fusion se relève, puis, dès 39 0/0 d'acidité, le produit solidifié est formé uniquement de cristaux mixtes isomorphes du bisulfate normal.

Enfin pour les bisulfates mal dosés dont l'acidité dépasse celle du bisulfate normal, le point de fusion s'abaisse régulièrement au fur et à mesure qu'augmente l'acidité; lorsque la température atteint 102° dans le solide, l'excès d'acide se combine avec le bisulfate non solidifié pour donner le sel acide $SO^4NaH,SO^4H^2$.

Nous citerons pour terminer quelques preuves indirectes des indications qui précèdent. Lorsqu'on évacue du bisulfate bien « cuit » d'un appareil de distillation d'acide nitrique après l'avoir laissé reposer un instant, on constate souvent que l'acidité du liquide écoulé va en augmentant jusqu'à la fin de l'opération. On

trouve par exemple, au début, au milieu et à la fin de la coulée des acidités variant comme les nombres : 38,65-38,63-38,99-38,20-38,21-38,43-38,67-39,25-40,38. Or, la densité du bisulfate liquide à 190° a été trouvée égale à 2,15, tandis qu'à la même température, celle du sulfate neutre est d'environ 2,65. Le sel neutre flottant dans le bain doit donc s'accumuler vers le bas de la charge, et abaisser l'acidité au début de la coulée.

D'autre part, en laissant cristalliser une charge de 850 kgs environ de bisulfate, on a obtenu une géode de cristaux mixtes emboités les uns sur les autres, de 10 à 12 cm. de longueur, rappelant les groupements de gypse « crête de coq ». Séparés de la bouillie eulectique qui les mouillait encore, ils présentaient à 2 cm. de la base, cristallisée la première, une acidité de 39,96 0/0, voisine de celle (40,84) du bisulfate ; à 2 cm. de la pointe, l'acidité était de 39,21 0/0 ; enfin l'extrême pointe, qui était au contact de la bouillie eutectique et représentait les cristaux mixtes limites avait une acidité de 38,55 0/0 presque identique à celle que permet de prévoir notre diagramme, soit 39 0/0 environ.

Enfin, l'individualité du sulfate intermédiaire $SO^4NaH,SO^4Na^2$ devient évidente, quand on essaie d'utiliser l'acidité restante des bisulfates pour préparer de l'acide nitrique faible en partant du nitrate de soude, en présence d'eau destinée à hydrolyser le sel acide. Pour obtenir une utilisation complète du nitrate (1) et avoir une opération facile à conduire, il ne faut pas chercher à employer plus de la moitié de l'acidité du bisulfate. Le sel acide ayant la composition globale $SO^4NaH,SO^4Na^2$ marque donc la limite des « bisulfates » susceptibles de décomposer facilement le nitrate, et, seul, le bisulfate $SO^4NaH$, en présence d'eau, peut réaliser cette décomposition de façon avantageuse.

Les propriétés que nous venons de décrire ont leur analogue dans l'histoire des autres sulfates alcalins et alcalino-terreux ; nous espérons pouvoir revenir plus tard sur la question.

(Juillet 1914.)

## N° 4. — Sur la modalité des réactions et sur le dynamisme chimique ; application aux phénomènes d'électrolyse et de spectroscopie ; par J. MEUNIER.

(13.12.1918).

### I

La plupart des lois chimiques, telles que nous les énonçons,

(1) Il faut d'ailleurs consentir à ne pas dépasser sensiblement 50 0/0 comme concentration moyenne des acides nitriques recueillis.

reposent principalement sur des considérations tirées des formules des composés définis. Après les avoir établies sur des résultats concrets d'analyse, nous admettons que ces formules représentent les molécules chimiques, c'est-à-dire l'état d'équilibre ou état statique des éléments en combinaison. Nos doctrines actuelles ont donc essentiellement pour base des données statiques, tandis que ce sont les réactions des éléments entre eux qui jouent le rôle prépondérant dans les phénomènes naturels, lesquels sont des phénomènes de dynamique ou de mouvement atomique.

Examinons, dans cet ordre d'idées, l'équation classique par laquelle on représente la préparation du chlore :

$$4\,HCl + MnO^2 = MnCl^2 + 2\,H^2O + Cl^2$$

Cette équation ne rend nullement compte de la réaction par laquelle le chlore a été mis en liberté, et ne permet pas d'en faire une étude analytique. Le premier membre représente l'état statique des substances réagissantes, le 2e membre l'état statique final. Il s'est produit du chlore libre, du chlorure manganeux et deux molécules d'eau, et il semblerait que la production de ces deux molécules soit nécessaire à la production du chlore libre. C'est en cela que consiste la confusion qui empêche de voir les faits réels. L'une des molécules d'eau est due à l'oxydation directe de HCl :

$$2\,HCl + O = H^2O + Cl^2$$

et c'est cette molécule seule qui correspond à la mise en liberté de $Cl^2$. L'autre molécule d'eau a son origine dans la transformation de l'oxyde manganeux en chlorure :

$$2\,HCl + MnO = MnCl^2 + H^2O$$

Elle n'est due qu'à un phénomène chimique de double échange, et elle est étrangère au dynamisme atomique qui fait apparaître le chlore.

Ce dynamisme consiste simplement dans la réaction d'oxydation directe, et nous le retrouvons avec cette simplicité dans toutes réactions oxydantes, quels que soient les réactifs mis en œuvre : $PbO^2$, $BiO^2$, $Ni^2O^3$, $Cr^2O^7K^2$, $MnO^4K$, $NO^3H$, ClONa, etc. Ces oxydants, au contact avec HCl, donnent invariablement un dégagement de Cl, et des réactions secondaires qui varient avec chacun d'eux.

Changeons HCl pour des chlorures : NaCl, AgCl, $PbCl^2$, etc., employons les réactifs précédents avec $SO^4H^2$ ou même l'acide phos-

phorique, le dégagement du chlore se produira par la réaction d'oxydation toujours identique à elle-même, tandis que les réactions secondaires se compliqueront.

Tous ces modes de production du chlore, si nombreux, si différents dans leurs détails, se ramènent donc à une seule modalité : l'oxydation, réalisée par tous les oxydants en milieu acide.

Borné à cela, notre examen de la préparation du Cl est incomplet, car l'action oxydante a une contre partie, c'est l'action réductrice qui l'accompagne. De là, ressort le dualisme des phénomènes.

Dans l'action chimique de 4HCl sur $MnO^2$, il faut admettre que $MnO^2$ a été ramené à l'état de MnO. Sans doute la couleur brune que prend HCl, au moment où le chlore se dégage, a fait supposer que $MnO^2$ était transformé d'emblée en $MnCl^4$, mais cela ne modifie en rien les faits que nous discutons, car dans ce cas la réaction d'oxydation directe, génératrice de $Cl^2$, et la réaction de double décomposition s'effectueraient simultanément au lieu de se produire successivement, ce que nous avons supposé pour analyser les faits.

L'édifice moléculaire de $MnO^2$ se simplifie, il perd l'un de ses matériaux, un atome d'oxygène, qui n'est pas remplacé et l'oxyde de Mn apparaît comme oxyde manganeux MuO. Le bioxyde de Mn est réduit.

L'oxydation est donc accompagnée d'une réduction de la molécule oxydante, sauf dans le cas très particulier où elle aurait lieu par l'oxygène libre. Toutefois on peut considérer qu'il y a encore réduction dans ce cas, car la molécule d'oxygène $O^2$, dans l'action dynamique se transforme momentanément en 2 atomes O et, si l'action réductrice n'apparaît pas dans le résultat final, cela est dû à la symétrie de la molécule $O^2$; avec l'ozone $O^3$ qui ne peut être scindé en 2 parties égales, les résultats sont différents.

Puisque les actions oxydantes et les actions réductrices sont liées, une action réductrice doit inversement entraîner une action oxydante. En effet, prenons un sel ferreux qui est un réducteur, il réduit les oxydants : acide azotique, chromate, permanganate, hypochlorite, chlorate, etc., pourvu que le liquide soit acide, et il se transforme en sel ferrique ; prenons de l'acide arsénieux réducteur et un hypochlorite ou de l'eau de chlore, il se transforme instantanément en acide arsénique, et l'oxydation du réducteur est manifeste.

L'action des réducteurs hydrogénés, tels que $H^2S$ ou $NH^3$, sur les oxydants est particulièrement à signaler, elle donne du soufre ou de l'azote libre. Pour l'ammoniaque et les amines organiques

toutefois, il faut faire un choix spécifique des oxydants. Nous tenons à signaler ce dernier fait, car nous croyons qu'il a une grande importance dans l'évolution des substances organiques azotées, les albuminoïdes en particulier (1).

*Application aux phénomènes électrolytiques.* — Ce dynamisme chimique, produisant à la fois une oxydation et une réduction, se manifeste dans certains phénomènes physico-chimiques, en particulier dans la production des courants électriques par les couples électrolytiques et dans la production des raies spectrales. C'est ce que je vais m'efforcer de démontrer.

*Examen de différents couples au point de vue chimique.* — Examinons sous ce rapport le couple de Volta :

Zn acide sulfurique, Cu (2)

Quand une lame de zinc est plongée dans de l'acide sulfurique, étendu ordinairement au 1/10e, elle se recouvre de bulles d'hydrogène, ce qui est expliqué par la réaction classique de la préparation de l'hydrogène, le cuivre métallique n'est nullement attaqué, l'acide sulfurique, même concentré, n'ayant aucune action sur ce métal, réunissons Zn et Cu par un fil métallique en dehors de la solution, aussitôt l'hydrogène se dégage sur le cuivre qui constitue ainsi l'électrode négative ou électrode de réduction. Le zinc formant l'électrode positive est au contraire l'objet d'une oxydation. Bien que le phénomène ne soit pas apparent, il est facile d'en démontrer l'existence. Le zinc se dissout, nous le savons, mais l'acide sulfurique ne dissout pas le métal directement, car il se dégagerait de l'hydrogène, il dissout donc ZnO au fur et à mesure de sa formation :

$$ZnO + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2O$$

L'oxydation est-elle due à l'oxygène de l'eau de $SO^4H^2 = SO^3 + H^2O$ ou à l'oxygène de l'eau non combinée, je ne le sais. Certains faits pourtant tendraient à faire admettre que c'est l'eau de l'acide sulfurique. Conséquemment l'hydrogène de l'eau décomposée se dégagera au à l'électrode cuivre.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que le courant électrique est

(1) Il est remarquable que le suroxyde d'argent $Ag^2O^2$, qui se forme précisément à l'électrode oxydante, agit comme le chlore et les hypochlorites sur les composés ammoniacaux.

(2) Le Zn joue le rôle d'*électrode positive* ou *anode* parce que c'est sur cette électrode que se porte l'anion $SO^4$; il possède le pôle négatif, partie du métal qui émerge de l'électrolyte. Le Cu est l'*électrode de dérivation* ou *électrode négative*, il possède le pôle positif.

dû à la double action oxydante et réductrice, et que le sens de la réaction dans lequel ces phénomènes ont lieu d'ordinaire est renversé, *en apparence seulement*, car le zinc est le métal oxydable, (en milieu acide) tandis que le Cu ne l'est pas ou beaucoup moins. Les phénomènes du dynamisme chimique ont lieu dans l'électrolyte et il est vraisemblable qu'ils provoquent l'apparition de la force électromotrice. Il se peut même que cette force n'en soit pas distincte, car elle apparaît et cesse avec eux.

*Examen d'autres couples.* — Ces faits ne sont pas particuliers au couple de Volta. Etudions-en quelques autres.

Le couple de Daniel, Zn dans acide sulfurique et Cu dans sulfate de cuivre, type des couples à deux liquides séparés par une cloison poreuse est tout aussi simple.

A l'électrode positive Zn est oxydé et transformé en sulfate, à l'électrode négative l'hydrogène naissant, au lieu de se dégager sur le cuivre, réduit le sulfate de cuivre et l'électrode négative s'accroît de la couche de métal réduit; comme les réactions ont lieu dans les deux vases suivant les proportions moléculaires, la quantité d'acide sulfurique libre reste la même, ce qui contribue à la constance de l'élément.

Les couples de Grove et de Bunsen, sont tous deux à électrode positive identique : Zn. L'électrode négative se trouve dans le vase poreux avec de l'acide azotique ; elle est constituée par du platine dans le couple Grove et par du charbon aggloméré dans le couple Bunsen. Ces substances, nous le savons, sont inattaquables par l'acide azotique.

Quand les pôles sont réunis, le zinc s'oxyde et se dissout en azotate; il devrait se dégager de l'hydrogène à l'électrode négative, mais l'hydrogène naissant réduit l'acide azotique suivant les équations :

$$2NO^3H + H^2 = N^2O^4 + 2H^2O$$
$$+ 2H^2 = N^2O^3 + 3H^2O$$
$$+ 3H^2 = 2NO + 4H^2O \text{ etc.}$$

Effectivement le liquide se remplit des composés de réduction de l'acide azotique, et il se dégage des vapeurs nitreuses.

Dans les éléments usuels à un seul liquide, l'élément au bichromate par exemple, les faits sont analogues, malgré leur complexité apparente.

La pile Leclanché offre une particularité: le zinc est l'électrode négative et l'électrode positive est le charbon entouré de bioxyde

de manganèse, l'électrolyte est AmCl. Peut-on conclure d'après cela que les réactions ont lieu à l'opposé de celles des couples précédents? Aucunement, l'oxydation se fait à l'électrode positive par $MnO^2$, tout à l'inverse de l'équation que l'auteur de l'élément avait admise : là, le chlorure de zinc est transformé en oxychlorure. En réalité, l'étude des réactions de l'élément Leclanché mériterait d'être reprise. Il est très vraisemblable que non pas seulement le zinc, mais l'ammonium subit une oxydation, conformément à ce que j'ai fait remarquer tout à l'heure. Le chlorure d'ammonium de la pile s'altère et doit être en effet renouvelé de temps en temps.

*Electrolyse de NaCl, préparation du Cl et de la soude.* — Elle s'explique de la même façon; à l'anode il se produit une oxydation dont la conséquence est la mise de $Cl^2$ en liberté conformément à ce que j'ai établi plus haut, à la cathode, le Na, qui tend à se produire, réagit immédiatement sur l'eau et fournit la soude. La difficulté pratique pour maintenir séparés ces deux produits est de compartimenter les deux actions par un diaphragme convenable, pour que Cl libre et Na ne viennent pas en contact.

*Couples secondaires, accumulateurs.* — Dans ces couples les principes précédents apparaissent encore plus nettement.

Le couple Gaston Planté est composé de lames de plomb, l'une, recouverte de bioxyde $PbO^2$, l'autre est du plomb net. Elles plongent dans un liquide rendu conducteur par $SO^4H^2$. Quand le circuit est lermé, la lame au bioxyde de plomb qui ne peut s'oxyder davantage, se comporte comme oxydant et se réduit, la lame de plomb, au contraire, s'oxyde, jusqu'à ce que l'oxydation soit la même sur les deux lames. Il suffit pour le rechargement de mettre une lame en relation avec le pôle positif d'un courant extérieur ponr que se suroxydant elle se recouvre de $PbO^2$, tandis que l'autre lame en relation avec le pôle négatif du courant a sa couche de PbO réduite à l'état métallique.

Le principe des accumulateurs apparaît ainsi avec une très grande simplicité; et l'on peut constituer des accumulateurs, nouveaux en recouvrant deux lames métalliques d'un oxyde qui se suroxyde facilement comme l'oxyde de bismuth, $Bi^2O^3$, ou l'oxyde de NiO, et les plonger dans un électrolyte conducteur, comme la KOH et les charger en faisant passer un courant, il se forme $BiO^2$ ou $Ni^2O^3$ sur l'une des électrodes et sur l'autre une couche métallique.

Le dynamisme chimique en principe est donc le même dans les

divers éléments hydroélectriques, qui ne diffèrent entre eux que par les réactions secondaires, complexes et variables.

Nous retrouvons la même analogie dans la production des raies spectrales.

## II

### *Rôle des réactions de réduction dans la production des raies spectrales.*

L'analyse spectrale a débuté par l'étude des spectres de flammes, avec Wollaston (1) qui, après avoir reconnu les raies obscures du spectre solaire, examina celui de la flamme d'une « chandelle ». En observant, à travers une fente suivie d'un prisme, la partie bleue située à la base, il reconnut cinq images de la fente, l'une correspondant à la double raie D du sodium, les autres aux quatre bandes cannelées de la portion visible du spectre des hydrocarbures. Ce spectre est désigné aujourd'hui sous le nom de spectre de « Swan » du nom du physicien anglais qui, le premier, l'a décrit. L'étude des spectres de flammes fut ensuite développée par Bunsen et Kirchhoff qui décrivirent ceux des métaux alcalins, et arrivèrent par la même méthode à découvrir les métaux rares de la même classe. Ils décrivirent aussi ceux des composés alcalino-terreux et celui des composés du cuivre.

Leur méthode consistait, on le sait, à introduire le composé dans la flamme, au moyen d'un fil de platine fin. Ils ne réussirent pas à obtenir dans la flamme les spectres des autres métaux, faute d'avoir varié le mode d'introduction de la substance, ainsi que la suite de ce mémoire le montrera. S'ils furent détournés de s'engager dans cette voie, c'est probablement en raison de la facilité avec laquelle on obtient les spectres au moyen de l'étincelle électrique.

Ce n'est pas eux qui trouvèrent cette dernière méthode, mais Wollaston, comme l'indique son Mémoire de 1802. Il reconnut des raies brillantes, en regardant à travers le prisme l'étincelle éclatant dans l'air. Ces raies sont dues à la présence de la vapeur d'eau et de l'azote, le mécanisme de leur production est aujourd'hui bien élucidé au point de vue de la physique; nous en tirerons d'importantes conclusions au point de vue chimique.

Bunsen et Kirchhoff annoncèrent, comme conclusion de leurs recherches, que la production des raies et leur position dans

(1) Wollaston, Method of examining refractive and dispersive Powers (*Philos. Trans.*, juin 1802) ; Salet, *Traité de Spectroscopie*, p. 85.

l'échelle spectrale étaient dues à la nature des éléments simples, métalloïdes ou métaux, quelles que fussent les combinaisons où ils étaient engagés et, par suite, caractérisaient ces éléments et rien autre. Un principe, aussi absolu, est incomplet et inexact en certains cas, puisque les spectres des différents composés des métaux alcalino-terreux, par exemple, ne sont pas semblables entre eux. Malgré cela, il fut admis par les spectroscopistes, en général beaucoup plus physiciens que chimistes et, grâce à sa simplicité surtout, il devint la base de l'analyse spectrale. Certaines observations pourtant n'en reçurent pas une explication satisfaisante et conduisirent leurs auteurs à admettre qu'il existait des rapports entre la production des raies et les réactions chimiques inconnues, éprouvées alors par les éléments. Cette idée toutefois fut bientôt perdue de vue. De là, la portée restreinte des conclusions chimiques que l'on tire encore aujourd'hui des manifestations spectrales. Cela est une lacune fâcheuse, car il est certain que l'analyse spectrale permet de saisir des réactions ayant lieu à haute température, réactions difficiles ou impossibles à caractériser autrement.

Depuis l'époque des travaux de Bunsen et Kirchhoff, d'autres expérimentateurs réussirent à obtenir dans la flamme des spectres avec la plupart des métaux ou de leurs composés. M. Gouy (1), en entraînant des dissolutions salines pulvérisées dans la flamme du chalumeau à hydrogène, constata la production des raies de Fe, Co, Mn, Pb, Ag, etc., et d'autres spectroscopistes ont obtenu de beaux spectres du fer photographiés dans les flammes oxhydrique et oxyacétylénique. Ils ont attribué leurs résultats à la haute température atteinte, sans se préoccuper des réactions chimiques qui pouvaient intervenir.

Je fus entraîné moi-même à des recherches analogues comme conséquence de mes études sur le mécanisme des flammes (2). Je cherchai fort longtemps à produire empiriquement des spectres de flamme, en dehors de ceux connus. J'abordai différentes questions traitées dans les notes aux *Comptes rendus* que je signale. Une de mes principales idées directrices était de rechercher le spectre de la flamme de l'hydrogène, en la provoquant de diverses façons, et en me basant sur l'analogie qu'elle doit présenter avec la flamme des hydrocarbures, qui fournit le spectre de Swan. Tous mes efforts en ce sens furent vains. Il faut dire, à

(1) Gouy, *Ann. de Chimie et de Phys.* (5), t. **18**, p. 23.

(2) J. Meunier, *C.R.*, t. **152**, p. 1760; t. **153**, p. 863; t. **154**, p. 638 et 1156; t. **155**, p. 1243; t. **156**, p. 391.

ce sujet, que Plücker avait cru reconnaître les raies de l'hydrogène dans certaines flammes où ce gaz se trouvait en excès. Je n'ai pu reproduire un tel fait et je crois que l'assertion de Plücker, qui n'a pas été confirmée par d'autres expérimentateurs, est due à une illusion, ou, peut-être, à quelques impuretés entraînées par le courant d'hydrogène. Si les conclusions, auxquelles les expériences que je vais exposer, conduisent, sont rigoureuses, le spectre de l'hydrogène ne doit pas se produire ainsi.

Bref, après une infinité d'essais infructueux, je m'avisai de disposer les substances réduites en poudre dans le tube amenant l'hydrogène, de façon que ce gaz les entraînât dans la flamme allumée à l'extrêmité rétrécie. En observant cette flamme au spectroscope, je pus constater de magnifiques raies brillantes, en particulier la raie E du spectre solaire, qui est une raie du fer, la plus forte de la partie visible du spectre de ce métal. Elle était accompagnée de beaucoup d'autres, et les composés des différents métaux me donnaient ainsi régulièrement des spectres, comme dans les expériences relatées ci-dessus.

L'appareil ainsi réalisé est aussi simple que possible. La poudre est introduite dans un tube de verre coudé à angle droit, dont l'extrêmité supérieure est reliée par un tube de caoutchouc de 15 à 20 centimètres avec un tube droit assujetti verticalement, et rétréci à sa partie haute en un orifice de 5 à 6 dixièmes de millimètre.

L'hydrogène est fourni par l'appareil usuel à 2 flacons; le flacon d'acide ($SO^4H^2$ à 1/10) est surélevé suffisamment pour pouvoir donner au besoin le gaz sous 40 à 50 centimètres de pression (comptée en eau). L'arrivée du courant d'hydrogène est fermée par un robinet à la portée de la main, de façon que l'opérateur soit toujours maître du dégagement gazeux. Pour faciliter l'entraînement de la poudre par le courant, on imprime des secousses au tube coudé en se guidant sur la coloration de la flamme, qui est en rapport avec la quantité de matière entraînée.

Après quelques tâtonnements, il me fut facile d'obtenir les spectres avec une régularité suffisante pour pouvoir les photographier.

Au début de mes expériences, j'éprouvai, je dois l'avouer, quelques difficultés pour me rendre compte de l'anomalie qui se présentait à moi : des substances, entraînées par le courant d'hydrogène dans la flamme, y donnaient de magnifiques spectres, tandis que ces mêmes substances introduites extérieurement dans la même flamme, soit par la méthode du fil de platine, soit par

d'autres analogues, ne donnaient que des couleurs sans raies. Elles étaient pourtant portées à la même température dans les deux cas, et la différence des résultats ne pouvait être attribuée uniquement à la différence des températures, comme l'ont fait jusqu'ici les spectroscopistes.

D'autre part, l'hydrogène n'était pas seul à donner un pareil succès; le gaz d'éclairage dans le même appareil fournissait des résultats analogues, moins facilement toutefois : tandis que l'entraînement par l'oxygène ou par l'air ne produisait rien de semblable. La condition pratique s'imposait donc à la suite de cette remarque : pour réussir à obtenir le spectre de flamme d'une substance, il faut l'entraîner par le gaz combustible et non par le comburant, puis, comme au point de vue chimique, le combustible est un réducteur, il faut que *la substance subisse une réduction dans la flamme pour présenter un spectre de raies.*

Avec ce principe, toutes les anomalies, toutes les différences pratiques sont faciles à interpréter.

Si l'on réussit à avoir de beaux spectres en plaçant les substances à l'intérieur des chalumeaux oxhydrique ou oxyacétylénique, c'est parce que le gaz combustible domine dans le mélange gazeux qui alimente ces chalumeaux et que les substances sont ainsi entraînées par un mélange réducteur. Le mélange d'hydrogène et d'air exige 30 0/0 d'hydrogène pour une combustion exacte, mais il est encore très inflammable à la proportion de 70 0/0 ; de même le mélange oxyacétylénique est inflammable dans des limites très étendues. Le spectroscopiste n'aura donc, pour obtenir les meilleurs résultats, qu'à régler empiriquement les proportions du mélange, de manière à réaliser les meilleures conditions de l'action réductrice et de la température de la flamme. Je reviendrai sur ce sujet, après avoir analysé mes expériences personnelles.

Dans celles-ci je n'ai pas eu à faire ce réglage, car je me suis exclusivement servi de l'appareil que je viens de décrire, lequel, n'utilisant qu'un gaz combustible et l'air, conduit à des résultats d'une interprétation plus simple et, beaucoup mieux que les chalumeaux en question, réalise des phénomènes comparables aux phénomènes sidéraux engendrant des raies spectrales, et pour l'explication desquels j'avais entrepris cette étude.

*Spectrographe.* — Mon but n'était pas de photographier des spectres très riches en raies et autres détails, le spectographe à un seul prisme a été suffisant pour l'atteindre. L'appareil qui m'a servi est celui construit par M. Pellin. Il comporte une chambre photographique inextensible adaptée au spectroscope ordinaire.

La mise au point se fait par le déplacement de l'objectif de la chambre, au moyen d'un pignon à crémaillère. J'avais eu soin de faire graduer le limbe de la tête du pignon pour mieux repérer la mise au point. On procède pour celle-ci comme dans les appareils photographiques ordinaires, en visant le spectre projeté sur une glace dépolie, et en s'aidant d'une loupe qui permet de mieux reconnaître la netteté des traits. Le spectre visible apparait ainsi de la même façon que dans le spectroscope.

Le châssis est fait pour recevoir des plaques de 4,5 cm. sur 6 cm. et peut coulisser en hauteur avec 4 crans d'arrêt, permettant de fixer 4 spectres sur la même plaque. Je me suis servi de plaques Lumière rapides, très sensibles pour les rayons ultraviolets et s'arrêtant aux rayons verts, donnant néanmoins la raie D du Na, quand elle était intense. Je me suis servi également de plaques panchromatiques Wratten, plus lentes que les précédentes, mais enregistrant les radiations visibles jusqu'à la raie du $K_\alpha$ 769,7 dans l'extrême rouge, et qui doit être très vive pour être aperçue. Le spectre s'étend moins dans l'ultraviolet avec ces plaques qu'avec les plaques Lumière et, en somme, ces deux genres de plaques se complètent.

* * *

Je vais indiquer les principaux résultats que j'ai obtenus. Ils sont suffisants pour le but immédiat que j'ai poursuivi, c'est-à-dire pour établir le principe de la production des raies, mais il y aurait intérêt à reprendre ce travail et à le compléter dans de meilleures conditions que je n'ai pu le faire, faute d'un matériel approprié.

*Bismuth.* — L'oxyde $Bi^2O^3$ entraîné par le gaz d'éclairage donne nettement les trois raies 472.3, 412.17 et 407.94. La première, qui est la plus forte, se produit dans la bande bleue du spectre de Swan donné par le gaz, et se confond avec la 2e cannelure 471.7 de ce spectre, en donnant à la bande ainsi modifiée un aspect caractéristique, qui permet de reconnaître Bi sans hésitation. La flamme du gaz prend du reste une coloration bleue particulière quand elle contient du Bi. Les deux autres raies situées au commencement de l'ultraviolet sont d'égale intensité, bien que dans le spectre d'étincelle la raie 412 soit notée comme étant plus intense que la raie 408. La raie 426.0, donnée comme raie forte de Bi, n'a pas apparu sur ma plaque. Dans la partie bleue, des bandes commencent à paraître, ainsi que des raies qui ne figurent pas dans la liste des raies d'étincelle.

Entraîné dans la flamme de l'hydrogène, le Bi métallique en poudre a présenté un spectre extrêmement riche en raies et en bandes. Celles-ci sont tout à fait différentes de celles du Pb, et se succèdent en séries présentant en tête du côté rouge des maxima d'intensité. Ce beau spectre mériterait d'être décrit plus complètement, mais il faut le reprendre pour cela. Les listes de raies du Bi, actuellement publiéos, semblent tout à fait incomplètes pour le décrire.

Je ferai remarquer que l'oxyde de Bi est parmi les plus facilement réductibles, et cela explique la facilité avec laquelle j'ai pu obtenir son spectre par le gaz d'éclairage.

*Plomb.* — L'oxyde PbO pulvérulent entraîné dans le gaz d'éclairage se dégageant sous une pression de 40-60 cm. d'eau, a donné à la flamme une coloration légèrement pourprée. L'ouverture de la fente était de 1/10 mm. et la pose a duré 15 minutes environ.

L'aspect du Swan est complètement changé et on remarque sur le spectrogramme les raies du Pb suivantes :

426.0 qui tranche la bande violette du Swan commençant à 432.
416.2 sous forme de bande floue.
405.8 la plus forte de beaucoup.
401.9 étroite et faible.
374.0 donnée comme forte dans l'étincelle est très faible.
363.9 la plus forte après 405.8.
357.3 faible, sensiblement plus forte que 374.0.

Les bandes du Pb, situées dans le bleu, apparaissent nettement, les bandes situées dans le vert ne sont naturellement pas venues sur la plaque qui était une plaque Lumière.

Dans la flamme de l'hydrogène, le spectre de la même substance est très beau et ses bandes dans lesquelles ne s'entremêlent pas celles du Swan semblent beaucoup plus régulières. Elles sont plus nombreuses qu'on ne le signale généralement et se répètent périodiquement, l'on en compte jusqu'à onze dans chacune des séries bleues et violettes. Comme j'avais employé une fente assez ouverte, 25 secondes de pose ont été suffisantes pour fournir ces résultats.

*Cadmium.* — On obtient dans la flamme de l'hydrogène 7 ou 8 raies qui paraissent différentes des raies fortes du spectre électrique. Elles sont les mêmes que l'on emploie le métal seul ou un mélange de métal et d'oxyde, mais le mélange les donne plus rapidement et elles sont mieux marquées. Je discuterai ce cas par la suite.

*Fer.* — Le spectre de Fe est celui qui a été le mieux étudié

dans les flammes, comme je l'ai déjà indiqué. C'est aussi celui que j'ai observé en premier lieu et qui m'a permis de reconnaître l'influence des phénomènes de réduction dans la production des spectres et d'établir une discussion à cet égard.

Il s'obtient dans la flamme du gaz d'éclairage ainsi que dans celle de l'hydrogène ; les raies sont les mêmes et ont dans les deux cas les mêmes intensités relatives. Mais il ne se produit qu'avec les composés de Fe qui peuvent être réduits dans les conditions où l'on opère. Ainsi, l'oxyde $Fe^2O^3$ fortement chauffé et amené à l'état colcothar, ne donne pas de raies dans la flamme du gaz d'éclairage, telle que je l'emploie, mais avec l'oxalate ferreux, composé se réduisant de lui-même par la chaleur, ainsi qu'on le sait, le spectre se produit très facilement. La flamme de l'hydrogène au contraire, étant beaucoup plus chaude, réduit le colcothar et donne avec cette substance un spectre aussi nettement qu'avec l'oxalate. Cette différence est absolument suggestive.

Il est évidemment préférable d'employer l'hydrogène pour obtenir des résultats plus simples et plus nets.

Le meilleur cliché, que j'ai obtenu, l'a été avec l'oxalate ferreux entraîné par l'hydrogène, la fente avait une ouverture de 1/10 mm., et l'opération, qui a duré 25 minutes environ, a exigé une trentaine de litres dégagés d'un gazomètre à la pression moyenne de 40 cm. d'eau.

Les raies se détachent parfaitement sur le fond qui est peu teinté dans la partie bleue et violet seulement. On dislingue les raies ci-dessous :

442.7 et 440.5. 438.3 et 437.6, 432.6 et 430.8, 426.1, 406.39 (forte) et 404.6, 393.0 et 392.3 (qui, chacune se dédouble et forment principalement K solaire), 389.9 et 389.6, 388.7 forte, 386.0 la plus forte, 385.7, 382.6, 374.9 et 374.8, 373.7, 372.7 (M solaire) et 372.0.

La vision oculaire laisse apercevoir les raies qui se forment dans le vert (en particulier E solaire) dans le jaune et dans le rouge.

Le fer réduit m'a donné aussi de remarquables résultats, mais j'exposerai plus loin leur modalité en décrivant les particularités de la production du spectre.

L'oxyde de Cr donne à la flamme de l'hydrogène un éblouissant éclat, de même que les composés de Mn. Ceux de Ni se distinguent par la propriété qu'ils possèdent de donner des raies très avancées dans l'ultraviolet.

***

*Comparaison des modes de formation des spectres par les*

*flammes ou par la voie électrique.* — Je me propose d'établir que les spectres obtenus par voie électrique correspondent, comme les spectres de flamme, à des phénomènes de réduction, du moins pour la plupart, tandis que les spectres continus correspondraient généralement à l'oxydation, et, si nous envisageons les faits au point de vue de la physique, les premiers se produiraient au voisinage du pôle négatif, les autres au voisinage du pôle positif.

Cette démonstration repose sur une analyse délicate et, avant de l'entreprendre, il est indispensable de faire une distinction entre les spectres. Les spectroscopistes ont été conduits à distinguer entre les spectres d'émission et les spectres d'absorption. Le terme « absorption » n'indique pas simplement le renversement des raies, par lequel la place occupée par une raie brillante est occupée par une raie obscure, phénomène dont Kirchhoff a donné la clé, en faisant remarquer que la lumière émise par une raie brillante est absorbée par la vapeur à laquelle elle doit son origine; ce terme indique aussi la production de raies colorées. L'absorption est produite par la coloration des flammes, de la même façon que par la coloration des solutions; la seule différence à faire, si tant est que cela en soit une, c'est que les flammes donnent fréquemment des bandes étroites qui ressemblent à des raies : tel est le cas général des substances qui donnent des spectres à l'extérieur des flammes, au moyen du fil de platine; comme les composés des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ces mêmes métaux donnent aussi un spectre d'émission absolument distinct, et en voici la démonstration pour les sels de Na, démonstration établie sur des faits déjà anciens (1). Le chlorure de sodium volatilisé dans un courant d'hydrogène ne donne pas le spectre, la raie D d'absorption, ou la donne très faiblement, mais un spectre du Na, composé d'un nombre assez considérable de raies qu'Angström a rencontrées dans le spectre solaire : 616.0 et 615.4, 568.1 et 568.7, 515.2, 498.2, etc. C'est là le spectre d'émission obtenu par la réduction des sels de Na au moyen de l'hydrogène.

De même, le spectre de réduction des composés du Ca donne un spectre de bandes, comme un grand nombre d'autres métaux. Les bandes du Ca, auxquelles je fais allusion, se produisent dans la partie ultra-violette, et on les obtient en entraînant du $CO^3Ca$ au moyen d'un courant d'hydrogène énergique; l'une d'elles correspond sensiblement avec K solaire, englobant également 4 raies de Fe que j'ai signalées plus haut.

(1) Voir G. Salet, Spectroscopie, p. 119, 123 et 200, et planches du spectre solaire d'Angström.

*Spectre d'étincelles.* — Un savant hollandais, Van der Willigen, produisit pour la première fois des spectres *électriques* de sels métalliques et Seguin réussit de même en employant leurs solutions : « L'intervention des électrodes, écrivait en 1863 (1) ce dernier, dans la lumière de l'auréole, est très manifeste, lorsque l'on fait éclater l'étincelle verticalement entre un fil de platine et la surface d'une solution saline. La base du sel lui imprime alors une coloration assez intense pour que l'emploi du spectroscope soit superflu. Toutefois, l'effet n'est bien marqué que si la dissolution forme *l'électrode négative*. Alors si le fil de platine est très près du liquide, l'étincelle est comme une petite flamme rouge avec les sels de strontiane, jaune avec les sels de soude, etc. Pour une plus grande distance, on distingue *un trait de feu* extrêmement brillant... entouré d'une gaine rouge, jaune, etc. »

La méthode de Seguin fut généralisée par Lecoq de Boisbaudran, qui en simplifia le dispositif expérimental en se servant pour contenir les dissolutions d'un tube à essai, coupé plus ou moins long, au fond duquel était soudé un fil de platine contourné sur lui-même, n'émergeant pas du liquide et formant l'*électrode négative*.

Nous voyons donc qu'à cette électrode, il se forme une flamme colorée qui fournit le spectre de raies, et que cela a lieu par suite de la réduction du sel.

La structure de cette flamme négative est aujourd'hui mieux connue. Elle a la forme d'un cône allongé dont la base, du côté négatif, constitue le trait de feu et le cône proprement dit, s'allongeant vers l'électrode contraire constitue l'auréole, ainsi que Seguin l'avait signalé. Le spectre du trait de feu est celui des *lignes de l'air*, celui de l'auréole est dû aux sels essayés.

L'auréole est elle-même formée par une série d'ondes oscillatoires, et nous ne pouvons nous empêcher d'être frappé par leur analogie avec les ondes que nous avons obtenues si simplement au moyen du brûleur Bunsen dont la prise d'air est convenablement ouverte (2). Il y a eu cela le plus parfait accord entre le phénomène d'origine électrique et le phénomène d'origine combustive. Nous avons très nettement photographié le spectre de Swan, qui se produit quand le combustible contient des hydrocarbures. Le spectre des ondes explosives ne diffère en rien du spectre ordinaire. Je puis du reste l'obtenir aussi complet que possible, car le nombre des explosions, si considérable soit-il, ne produit aucune

(1) Seguin, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **69**, p. 108.

(2) J. Meunier, *C. R.*, t. **153**, p. 853 (6 novembre 1911). Voir G. Urbain, *Spectrochimie*, p. 123.

altération dans la photographie. Pendant les temps de pose auxquels j'ai soumis l'un de mes clichés, il est passé plus de 40.000 explosions devant la fente du spectrographe.

Ce simple rapprochement suffit pour montrer que le spectre de Swan, dont la cause a donné lieu à de si nombreuses discussions et sur laquelle les spectroscopistes ne sont pas encore d'accord, doit son origine à la réduction des hydrocarbures qui entraine la mise en liberté momentanée du carbone. Dans le mélange gazeux où les explosions se produisent, le combustible réducteur est en excès par rapport au carburant; il contient en effet 25 à 26 0/0 de gaz d'éclairage mélangé à l'air, tandis que la proportion de la combustion n'est que de 19 0/0.

*Les raies du trait de feu ou raies de Masson.* — Dans tous les spectres que ce physicien avait obtenus au moyen de l'étincelle éclatant dans l'air, il avait remarqué 4 raies : $\alpha$ raie rouge de l'hydrogène $H\alpha$ 656.2, due à la réduction de la vapeur d'eau, et les 3 autres $\beta$, $\gamma$, $\delta$ dues à l'azote de l'air et étant les raies de l'azote : 593.5, 567.7, 500.3. La raie bleue de l'hydrogène 486 (diffuse) se remarque aussi dans le trait de feu et il est probable que l'on retrouverait les autres raies de l'hydrogène dans le spectre photographique de l'étincelle éclatant dans l'air humide, en prolongeant la pose pendant un temps convenable. Donc, le spectre attribué à l'hydrogène et d'autant plus important qu'il se retrouve dans le plus grand nombre de spectres d'étoiles, est en réalité le spectre de réduction de la vapeur d'eau. Il est reconnu depuis longtemps que les raies de l'hydrogène apparaissent dans les tubes de Plücker, lorsque les gaz n'ont pas été desséchés avec la dernière rigueur et les tubes contenant de la vapeur d'eau, sans hydrogène, les fournissent aussi (G. Salet, p. 214). Si les tubes de Plücker, chargés d'hydrogène, ne contiennent pas traces de vapeur d'eau, les raies n'apparaissent pas, elles se manifestent très-brillantes aussitôt qu'on y admet de la vapeur.

L'influence du phénomène de réduction est donc manifeste, car nous, savons d'après ce qui est dit plus haut, que le passage de la décharge électrique provoque cette réduction. Sans réduction de la vapeur d'eau, pas de spectre de l'hydrogène, et nous comprenons ainsi pourquoi la flamme de l'hydrogène ne donne pas de spectre et pourquoi il faut rejeter, comme probablement illusoire, l'assertion de Plücker rapportée plus haut (1).

(1) Pour rendre les raies de l'hydrogène plus manifestes dans le spectre de l'étincelle, on entoure le fil de platine formant électrode négative, d'un tampon d'amiante que l'on humecte d'eau.

En revanche, il ne nous paraît pas douteux que si l'on introduit dans la flamme de l'hydrogène un corps solide réducteur à température assez élevée pour que la réduction de $H^2O$ ait lieu, les raies apparaîtront. Je ne puis pas présenter d'expériences personnelles à ce sujet, toute installation convenable pour de telles expériences m'ayant fait jusqu'ici défaut, mais en considérant attentivement le spectre de Bessemer, tel que Watts l'a décrit, il y a un nombre d'années, on retrouve la raie rouge 656, Hα ou C solaire, sur l'origine de laquelle l'auteur ne s'explique pas, parce qu'il n'a pas remonté aux réactions chimiques qui l'engendrent. Ces réactions se comprennent en remarquant que l'on injecte dans la masse de fer au rouge blanc de la cornue, de l'air qui n'est pas débarrassé de vapeur d'eau; cette vapeur est réduite en $H^2$ et $M^2O$ par le métal et fournit ainsi le spectre de l'hydrogène, une réduction analogue donne lieu aux raies du Fe et du Mn (1). Avec la même simplicité s'explique la production des raies de l'hydrogène dans les spectres d'astres. L'hydrogène, chargé de vapeur d'eau, se dégage des profondeurs de l'astre, et forme des taches obscures, ainsi que cela a lieu dans l'atmosphère solaire; à un nivau plus élevé, il s'enflamme et rencontre des corps solides portés à haute température, au contact desquels a lieu la décomposition de la vapeur d'eau, de là le phénomène spectral. Il faut pour que le spectre se produise que la réduction de $H^2O$ se fasse avec flamme, autrement dit qu'il y ait un phénomène lumineux : en décomposant la vapeur d'eau par le fer chauffé au rouge dans un tube, on n'observe ni flamme, ni spectre.

Les raies de l'azote signalées dans le trait de feu ont été attribuées par Angström et par Thalèn, non pas à l'azote, mais aux oxydes d'azote; nous savons que sous l'influence de l'étincelle éclatant dans l'air ces oxydes se forment inévitablement de même que de l'ozone. Je dois dire toutefois que l'opinion de ces savants a été vivement critiquée, car l'azote donne lieu à différents spectres de bandes, principalement sous l'influence de l'effluve. Mais ce sont là des conditions spéciales et pour le cas de l'étincelle éclatant dans l'air, dans lequel on ne remarque qu'un spectre de raies, on ne peut rejeter l'hypothèse de la formation des oxydes d'azote; ces oxydes, à l'électrode négative, subissent la réduction qui engendre les raies. Il est reconnu que si l'on rapproche suffisamment les électrodes, pour qu'à chaque série de décharge, l'espace interpolaire reste chargé de vapeurs métalliques, *empêchant*

(1) Watts, *Philosophical Magazine* (4), t. 34, p. 437 et t. 45, p. 481. Watts a signalé expressément dans le spectre de Bessemer la raie E solaire due à Fe.

*nécessairement l'accès de l'oxygène*, le spectre du *trait de feu* ne se manifeste plus, tandis que si les électrodes sont suffisamment distantes, non seulement le spectre du trait de feu se produit, mais il s'accroît du spectre de bandes de l'azote dans la gaîne bleue négative.

*Vapeurs métalliques.* — Les considérations sur l'oxydation préalable nécessaire pour qu'il y ait ultérieurement une réduction, me conduisent à examiner une objection : puisque les substances métalliques, non oxydées, entraînées dans le courant d'hydrogène donnent des spectres de flamme, aussi bien que leurs composés, le phénomène de réduction n'est donc pas indispensable ? J'estime que l'oxydation doit avoir lieu préalablement et je base mon opinion non seulement sur l'analogie avec les faits que je viens de rappeler pour l'azote, mais sur cette considération, beaucoup plus formelle, qu'une flamme est nécessaire pour qu'il y ait un phénomène spectral ; or, sans oxydation, les vapeurs métalliques ne donneraient pas de flamme.

Ce que j'ai dit du spectre de Swan montre bien qu'il y a oxydation et réduction dans la partie spéciale de la flamme, où le spectre se produit. Les ondes explosives, en lesquelles cette flamme est décomposée et qui en font en quelque sorte l'analyse, manifestent bien ce double phénomène, oxydation et réduction.

*Combustion des parcelles de fer.* — A cet égard, le mode de combustion des parcelles de fer, que j'ai observé, est caractéristique. La parcelle s'enflamme aussitôt son arrivée dans le milieu oxydant. Il se forme un noyau incandescent qui donne un vif spectre coloré, mais peu large et très rapide, puis le noyau disparait en laissant une traînée ou queue allongée en pointe et moins éclatante ; c'est dans cette queue, où continue vraisemblablement la réduction, que les raies ou bandes se produisent. Il y a donc dans ce phénomène une analogie d'apparence bien évidente avec ce qui se produit dans l'étincelle électrique et le rapprochement, établi déjà plus haut, se montre ainsi encore plus étroit.

*Arc électrique.* — Il donne les raies de l'étincelle qui n'apparaissent pour la plupart que dans des régions strictement limitées.

En courant continu, l'arc au fer présente comme deux flammes partant de deux électrodes. La flamme *négative* est de beaucoup la plus brillante, et, à travers un verre rouge, apparaît presque seule.

Chacune des deux flammes semble implantée sur un point brillant de la goutte de fer terminale de chaque électrode. Ces points émettent les raies de l'étincelle, les flammes les raies d'arc, bien

que la distinction ne soit pas absolue et comporte une infinité d'intermédiaires.

Ce qui est le plus intéressant à notre point de vue, c'est que, sous pression réduite, un arc entre métaux n'est stable qu'à la condition qu'une *goutte d'oxyde* existe sur l'électrode *négative*. Dans une atmosphère réductrice, l'arc entre métaux ne présente aucune stabilité, sous pression réduite. Tel est le fait observé, comment l'interpréter ? sinon par cela que, quand l'oxyde n'existe plus, la réduction ne peut avoir lieu. Mieux encore, on peut conclure de cela, que le dynamisme chimique, oxydation et réduction corrélatives, sont indispensables à la fixité de l'arc.

L'arc au fer peut présenter un autre régime différent en ce que le point brillant n'existe plus que sur la *cathode* qui, seule alors, émet une flamme, le point et la flamme de l'anode ayant disparu. On passe brusquement du premier régime au second, en augmentant la résistance du circuit. La partie négative ne subit aucun changement, mais le spectre de l'azote apparaît; ses bandes se montrent de diverses manières : une très petite tache de l'électrode positive émet le groupe violet, le groupe ultraviolet s'étend au contraire sur toute la longueur de l'arc et l'existence de ce groupe serait due à un *composé oxygéné de l'azote*; on observe aussi le spectre de la vapeur et celui du cyanure sur cette même longueur (Fabry et Buisson).

Inutile de discuter de semblables résultats, qui s'harmonisent si bien avec les principes que nous nous sommes efforcés d'établir ci-dessus.

*Conclusions.* — Ce qui précède est loin d'épuiser le sujet que nous avons entrepris, dont le but principal est d'établir la nature des réactions qui ont lieu dans les flammes, où les spectres de raies se produisent, et les relations qui réunissent les deux ordres de phénomènes, physique et chimique. Nous croyons au contraire que nos observations actuelles ne font qu'amorcer un sujet aussi fécond que varié. Il est tout indiqué, en effet, de soumettre à la méthode d'entraînement par le combustible le grand nombre de composés solides qui s'y prêtent. Il est à prévoir que les spectres se produiront ainsi avec un nombre infini de modalités, dépendant de la nature chimique du composé ou du métal et de deux autres facteurs principaux : facilité de réduction et température de la flamme. Les oxydes difficilement réductibles ne donneront de spectre que si la température nécessaire est atteinte et si la substance séjourne assez longtemps dans la flamme pour être suffisamment échauffée et réduite.

Sous ce rapport encore, certaines de nos expériences anciennes nous donnent une suggestion. Il ne faut pas croire qu'une substance portée dans une flamme en prenne, *ipso facto*, la température. Nous avons démontré, par exemple, que le cuivre métallique, ne devient rouge au contact d'une flamme que si le gaz de la flamme peut le mouiller en quelque sorte; nous avons fait connaître (1) les conditions nécessaires pour que cet état ait lieu. Mais ce qui est vrai pour ce métal l'est, à divers degrés, pour une foule d'autres substances. On peut donc s'attendre à des effets d'une très grande variété, qui auront leur répercussion sur le phénomène spectral, et seront capables de le modifier.

Mais il est un autre point sur lequel je veux insister en terminant; son intérêt n'est pas seulement considérable pour ceux qui voient les choses au point de vue strictement scientifique, il n'est pas moindre pour ceux qui se placent à un point de vue plus général et plus philosophique et qui envisagent l'évolution naturelle dans son ensemble. *L'apparition des raies spectrales ne caractérise pas, comme on le dit encore, un élément, elle caractérise une réaction de cet élément et par suite indique la présence d'un autre élément réagissant sur lui.* Elle conduit donc le plus généralement à supposer deux éléments au moins.

Au nombre de ces seconds éléments, dont la présence demeure sous-entendue, quoique effective pourtant, il faut placer l'oxygène, principal agent dans le dynamisme chimique. Oxygène, donnant lieu à la fois aux phénomènes d'oxydation et de réduction qui, liés les uns aux autres, se trouvent en principe à la base de presque tous les phénomènes naturels, et en provoque le développement logique.

Ces considérations, appliquées aux astres et aux autres apparences que la photographie astronomique nous révèle, en augmentent singulièrement la portée, car elles montrent à la fois l'existence du combustible et du comburant et nous permettent de constater que ces phénomènes sont constitués par des explosions ou des tourbillons de flammes, préludant ainsi à la formation des astres dont la combustion a rassemblé la matière cosmique.

## N° 5. — Sur la constitution du géraniol, du linalool et du nérol ; par VERLEY.

(6.11.1918).

Il y a une vingtaine d'années, à l'époque où s'élaboraient en

(1) J. Meunier, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1760.

France et en Allemagne les travaux qui ont servi à fixer la constitution des alcools terpéniques, une controverse s'est élevée entre Barbier et Bouveault d'une part, Tiemann et Schmidt de l'autre relativement à la constitution des alcools $C^{10}H^{20}O$. Barbier et Bouveault prétendaient que le rhodinol extrait des essences de rose et de géranium différait par la position d'une double liaison du citronellol obtenu par réduction du citronellal de l'essence de citronelle, tandis que Tiemann et Schmidt affirmaient que les deux alcools sont deux isomères optiques de pouvoir rotatoire inverse. Par la suite Tiemann et Schmidt (*D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 907), maintenant leur manière de voir, ont montré que le citronellol agité avec une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 donne naissance par fixation de l'eau à un alcool diatomique qui, d'après eux, régénère le citronellol par l'action des agents déshydratants.

Cette opinion des chimistes allemands a longtemps prévalu. Cependant en 1908, Harris et Himmelmann (*D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2187), étudiant l'action de l'ozone sur le citronellol, démontrèrent que le produit commercial contient une forte proportion d'aldéhyde répondant à la formule de Barbier et Bouveault.

Finalement en 1913, Barbier et Locquin (*C. R.*, 8 déc. 1913), reprenant l'expérience de Tiemann et Schmidt et soumettant l'hydroxycitronellol à l'ébullition en présence d'acide sulfurique étendu, ont trouvé que le glycol se déshydrate en régénérant non pas le citronellol mais son isomère le rhodinol qui est le véritable inverse optique de l'alcool extrait des essences de pélargonium.

Le citronellol possède la formule :

$$CH^2{=}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{-}CH^2{-}CH^2OH$$

tandis que le rhodinol doit s'écrire :

$$CH^3{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{-}CH^2{-}CH^2OH$$

Quelle est maintenant la relation existante entre les alcools aliphatiques $C^{10}H^{18}O$ (le géraniol, le linalool, le nérol) et les alcools $C^{10}H^{20}O$ dont il vient d'être question.

Si les avis étaient partagés en ce qui concerne la constitution

du citronellol, l'accord est presque unanime pour attribuer au géraniol et au linalool les formules :

(1) $CH^3-C(CH^2)=CH-CH^2-CH^2-C(CH^3)=CH-CH^2OH$ (géraniol)

$CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-COH(CH^3)-CH=CH^2$ (linalool)

Il est clair cependant qu'il doit exister deux alcools isomériques dont les formules se rapporteraient à celle du citronellol. On connaît précisément un isomère du géraniol, le nérol, qui a été découvert en 1902 par Hesse et Zeitschel dans l'essence de néroli et qui depuis a été caractérisé dans les essences de rose, de petit grain, de linaloë, etc..., mais comme cet alcool paraît donner du citral par oxydation, on l'a considéré jusqu'à présent comme un isomère stéréochimique du géraniol.

Tiemann ayant montré que l'acide géranique fournit par réduction de l'acide citronellique (*D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2899) et Bouveault et Gourmand (*C. R.*, 1699, t. **138**) ayant transformé l'acide géranique en citronellol, ces faits auraient dû plaider en faveur de la formule :

(2) $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-C(CH^3)=CH-CH^2OH$

pour le géraniol, si les travaux faits précédemment n'avaient paru établir d'une façon définitive sur la base de la formule (I), la constitution des corps appartenant à la série géranique.

Tiemann et ses collaborateurs ont remarqué que le géraniol, le citral, le nitrile géranique, le linalool, soumis à l'oxydation par le mélange chromique fournissent constamment à côté d'autres substances, la méthylhepténone, cétone obtenue précédemment par Wallach dans la distillation sèche de l'anhydride cinéolique. A la même époque, j'ai montré (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 175) que le citral soumis à l'ébullition avec une solution aqueuse de carbonate de potasse se dédoublait quantitativement en aldéhyde éthylique et méthylhepténone.

Cette observation ne laissant plus aucun doute sur la position de l'une des doubles liaisons dans la formule du citral, toute la question reste donc uniquement limitée à la structure de la cétone $C^8H^{10}O$.

Pour l'établir, Tiemann et Schmidt (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 21, 2126)

avaient soumis à l'oxydation la méthylhepténone bouillant de 171-172° en employant deux phases successives. Dans la première, ils ont utilisé la méthode de Wagner; l'action d'une solution étendue de permanganate leur a permis d'obtenir le glycol :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

qui traité par la quantité strictement calculée de mélange chromique au bain-marie s'est dédoublé nettement en acétone et acide lévulique.

Il n'y a donc aucun doute que la cétone qu'ils ont examinée possédait la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. **122**, p. 1422) ayant obtenu en partant du bromure d'amylène une méthylhepténone de constitution semblable, cétone dont j'ai réussi également à faire la synthèse en partant de l'alcool acétopropylique (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 175), la formule de la méthylhepténone naturelle paraissait devoir être écrite d'une façon définitive.

J'ai repris l'étude de l'action des alcalis sur le citral.

Si cet aldéhyde possède la formule :

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH^2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{=}CH\text{-}COH \end{array}$$

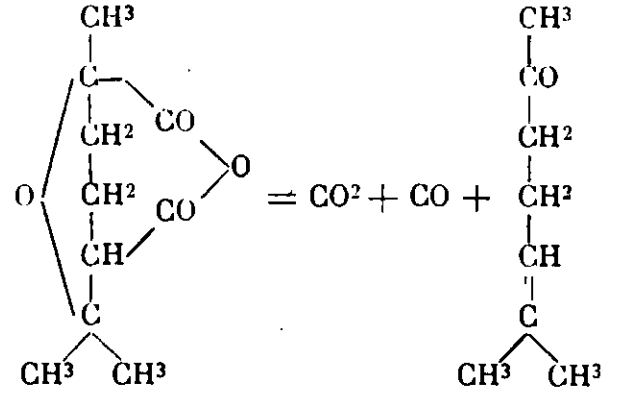
il doit s'hydrater en fournissant une méthylhepténone de structure différente de celle qui a été étudiée par Tiemann et Semmler, mais à la condition que les alcalis ne produisent pas de déplacement de la double liaison.

Or, on sait que le géraniol reste inaltéré vis-à-vis des alcalis à l'ébullition; seule la potasse alcoolique très concentrée à 150°, le décompose et fournit le méthylhepténol; il se formerait également une petite quantité de nérol (d'après un brevet de Haarman et Reimer). En conséquence, on peut admettre très vraisemblablement que la méthylhepténone ne sera pas modifiée par les solutions alcalines étendues.

Le citral α purifié deux fois à l'aide de sa combinaison bisulfitique a été soumis à l'ébullition en présence d'une lessive de soude à 1 0/0 en prenant soin d'entraîner avec la vapeur d'eau la

méthylhepténone au fur et à mesure de sa formation. Dans ces conditions, on recueille également la plus grande partie de l'aldéhyde éthylique qui présente cependant une très grande sensibilité vis-à-vis des agents alcalins.

Après rectifications, la méthylhepténone α ainsi obtenue bout à 168°, tandis que celle que Wallach a préparé en partant de l'anhydride cinéolique bout à 173-174° :



Anhydride cinéolique. Méthylhepténone bouillant à 173°.

La cétone que Tiemann et ses collaborateurs ont rencontrée parmi les produits d'oxydation des corps de la famille du géraniol bout à 171-172°. Il y a donc un écart assez sensible entre les points d'ébullition des cétones suivant leur provenance. Mais cet écart ne suffirait pas pour justifier une différence de constitution.

J'ai soumis à l'oxydation la méthylhepténone dérivée du citral α en suivant exactement les indications fournies par Tiemann et Semmler (*D. ch. G.*, t. **28**, p. **21**, **2126**).

Par l'action du permanganate, j'ai obtenu le glycol :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}OH \\ | \\ CH^3\text{-}COH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

qui ne m'a fourni que des traces d'acétone par l'oxydation chromique. En opérant concurremment avec la méthylhepténone synthétique, j'ai obtenu, au contraire, une proportion d'acétone voisine de la théorie.

Ce travail montre clairement que la méthylhepténone à laquelle correspond le citral α a pour formule :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

Méthylhepténone α.

Il reste à expliquer comment Tiemann et Semmler ont eu entre les mains la deuxième variété de cette cétone au lieu de celle qu'ils auraient dû obtenir et qui dérive normalement du citral α.

J'ai montré (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 175) que la méthylhepténone se dissout dans l'acide sulfurique à 40-50 0/0 en fournissant un dérivé sulfoné que l'eau et les alcalis décomposent en donnant un alcool cétonique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

Soumis à la distillation, cet alcool cétonique se comportant comme le glycol tautomère se déshydrate en fournissant un oxyde cyclique isomère de la méthylhepténone :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C\text{-}CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown\quad\quad\quad\quad \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

Traité par HI, cet oxyde donne l'iodure :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH^3\text{-}CI\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

que les alcalis dédoublent immédiatement en régénérant non pas la méthylhepténone primitive comme je l'avais cru tout d'abord, mais un deuxième isomère que j'appellerai méthylhepténone-β et qui bout à 173-174° comme la cétone de Wallach.

Cette transformation du dérivé α en dérivé β peut se faire plus aisément en traitant la méthylhepténone α successivement par HI et NaOH et plus simplement encore en l'agitant pendant quelque temps au bain-marie avec l'acide sulfurique étendu. Cette dernière observation permet d'expliquer pourquoi Tiemann et ses collaborateurs ont rencontré la méthylhepténone β dans les produits d'oxydation des corps de la série géranique. En présence du mélange chromique assez concentré qu'ils ont dû employer, la méthylhepténone α n'a pu échapper à l'action isomérisante de l'acide sulfurique contenu en proportion notable dans le mélange oxydant.

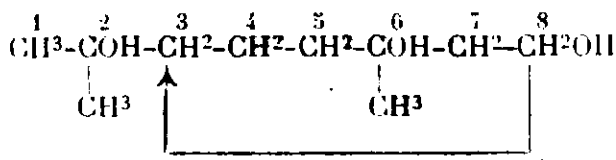
De ces faits, on peut conclure que le géraniol qui s'obtient aisément par réduction du citral possède la formule :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH^2 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{=}CH\text{-}CH^2OH \end{array}$$

et correspond au citronellol.

*Isomérisation du géraniol. — Formation de l'isolinalool. Préparation du nérol.*

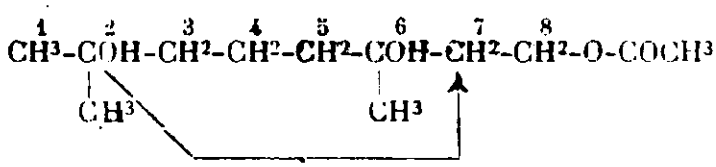
L'action des acides minéraux sur le géraniol est connue depuis longtemps ; on peut admettre qu'elle donne naissance à un alcool triatomique :




qui n'a pas été isolé, mais dont l'existence transitoire permet d'expliquer aisément la formation des divers composés qui prennent naissance.

Si on agite quelque temps le géraniol avec l'acide sulfurique à 10 0/0, l'alcool triatomique se déshydratant entre les atomes 3 et 8, il se forme de la terpine et aussi du terpinéol par élimination d'une seconde molécule d'eau entre 5 et 6 ou 6 et 7 (ce qui revient au même, la foamule de la terpine étant symétrique).

Si on a pris soin de bloquer la fonction alcoolique du géraniol par exemple en l'éthérifiant avec l'acide acétique, la cyclisation sous l'influence des acides minéraux s'opère en sens inverse :




on obtient ainsi par déshydratation entre les atomes 2 et 7 et en même temps élimination d'eau entre les atomes 5 et 6, et 6 et 7 à la fois, les acétates d'α et de β-cyclogéranyle.

J'ai observé que la formation de la terpine, du terpinéol et du cyclogéraniol s'accompagnait de celle d'une certaine proportion de nérol par élimination d'eau entre les atomes 2 et 3 et 6-7 sans fermeture de la chaine ; mais la quantité est trop faible pour que cette méthode puisse constituer un procédé de préparation du nérol.

L'action des hydracides conduit à des résultats très différents, suivant que l'on emploie HCl, HBr ou HI.

Sous l'influence de HCl en présence de dissolvants tels que l'acide acétique, le toluène, on obtient des résultats variables suivant la température, la concentration de l'acide, etc. De nombreux expérimentateurs, Barbier et Bouveault, Reychler, Tiemann,

Dupont et Labaume, ont montré qu'il se forme du dichlorhydrate de dipentène, du chlorhydrate de chlorure de géranyle et aussi le chlorure $C^{10}H^{17}Cl$, qui fournit du linalool inactif par l'action de la potasse alcoolique.

Saturé de HBr en présence d'acide acétique, le géraniol réagit sur trois molécules d'hydracide :

$$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{C}Br-\overset{3}{CH^2}-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{C}Br-\overset{7}{CH^2}-\overset{8}{CH^2}Br$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad$$
$$\qquad CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3$$

Le départ de HBr par le traitement alcalin se fait à la fois de deux façons distinctes. Dans la réaction principale l'élimination de HBr se faisant entre les atomes 2 et 3 et 7 et 8 et en même temps Br était remplacé par OH, un nouvel alcool tertiaire vient prendre naissance très voisin du linalool, mais qui cependant diffère de ce dernier par la position d'une double liaison.

L'isolinalool a la formule :

$$CH^3-C=CH-CH^2-CH^2-COH-CH=CH^2$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad$$
$$\qquad CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3$$

attribuée au linalool, tandis que ce dernier doit s'écrire :

$$CH^2=C-CH^2-CH^2-CH^2-COH-CH=CH^2$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad$$
$$\qquad CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3$$

En effet, le linalool extrait de l'essence de linaloé fournit par oxydation le citral, tandis que l'isolinalool donne le néral qui sera décrit plus loin.

D'autre part le linalool soumis à l'ébullition en présence de l'anhydride acétique se transforme en acétate de géranyle accompagné seulement d'une petite quantité d'acétate de néryle, tandis que l'isolinalool ne fournit dans ces conditions que de l'acétate de néryle.

L'isolinalool purifié par la combinaison obtenue en traitant son dérivé sodé par l'anhydride phtalique en présence de l'éther dans lequel l'isolinalool sodé est parfaitement soluble, bout à 200-207° à la pression normale. Son odeur diffère peu de celle du linalool, elle est cependant plus douce et plus rosée.

La réaction secondaire qui a pris naissance dans le traitement du dibromhydrate de bromure de géranyle fournit également du nérol par élimination de HBr entre les atomes 2, 3, 6 et 7 en remplacement de Br en 8 par l'oxhydrile.

Tout autre est l'action de l'acide iodhydrique sur le géraniol. Cet alcool, saturé par un courant de HI en présence d'un dissolvant neutre tel que la benzine, l'éther de pétrole, l'acide acétique, ne fixe qu'une molécule d'hydracide même si l'on emploie un excès de ce dernier.

L'évaporation du dissolvant dans le vide à basse température laisse un résidu constitué par une huile brune, lourde, assez fluide qui se décolore par agitation avec une solution de bisulfite ou de bicarbonate de soude. Elle répond à la formule $C^{10}H^{19}OI$. Soumise à l'action de la soude alcoolique au bain-marie, elle perd facilement HI en donnant le nérol pur. Le rendement est théorique.

Le dérivé iodé qui donne naissance au nérol ne peut posséder que l'une des deux formules suivantes :

$$(1)\quad CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}l\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH^2OH$$

ou

$$(2)\quad CH^2{=}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}I\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

La formule (2) doit être rejetée ; en effet, l'élimination de HI fournissant un corps distinct du géraniol, la formule du nérol devrait s'écrire dans ce cas :

$$CH^2{=}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

Or, je montrerai plus loin que l'aldéhyde correspondant au nérol se dédouble par l'action des alcalis en aldéhyde éthylique et méthylhepténone β', la formule (I) est donc la seule possible et la formule du nérol est bien :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH^2OH$$

qui est celle que l'on a attribuée jusqu'à présent au géraniol. Purifié par la combinaison phtalique pour éliminer des traces d'impuretés qui altèrent la finesse de son arome, le nérol a une odeur fleurie et persistante qui rappelle tout particulièrement le parfum de la rose Luizet.

Il est curieux de noter que le parfum du nérol est très nettement différent de celui du géraniol, tandis que l'odeur des isomères appartenant à la même série (les méthylhepténones α et β, le

linalool et l'isolinalool, le citral et le néral) diffèrent si peu qu'il faut un odorat très exercé pour les différencier.

Le nérol bout à 231-232° à la pression normale 124° sous 18 mm.

Pour caractériser le nérol on aura recours à la formation de son tétrabromure décrit par V. Soden et Treff (*D. ch. G.*, 1916, t. 39, p. 907). Il fond à 118° et se distingue aisément en dérivé correspondant du géraniol qui fond à 70° et cristallise plus difficilement.

*Oxydation du néral. — Préparation du nérol.*

200 gr. de nérol sont agités pendant quelques heures à la température ordinaire avec la quantité théorique de mélange chromique dilué dans deux litres d'eau. Le néral formé est purifié par agitation avec du bisulfite de soude et la combinaison bisulfitique est décomposée à froid par une lessive de soude étendue.

Le néral pur bout à 120° sous 20 mm. D = 0,890. Il possède une odeur voisine du citral, mais cependant plus douce et moins citronnée. Par l'ébullition avec une solution de soude à 1 0/0 il se dédouble aisément en aldéhyde éthylique et méthylhysténone β.

Agité avec une solution alcaline d'acide cyanacétique, le néral entre en solution au bout de quelque temps et l'acide nérylidène-cyanacétique précipité par addition d'acide sulfurique se sépare sous forme d'une huile brune qui se concrète bientôt. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, l'acide nérylidène-cyanacétique se présente en petits cristaux jaune serin qui fondent à 95°. Le point de fusion de cette substance se confond avec celui de la combinaison cyanacétique du citral β que Tiemann a décrite (*D. ch. G.*, 1900, p. 860).

On sait que Barbier et Bouveault avaient émis l'opinion que l'essence de Lemongrass contient deux variétés de citral.

Tiemann a réussi à séparer ces deux formes par un traitement fractionné à l'aide du bisulfite de soude. Il a observé, en outre, que la condensation du citral β avec l'acide cyanacétique est plus lente que celle du citral α. J'ai trouvé également que l'aldéhyde résultant de l'oxydation du nérol se comporte de même par rapport au citral ordinaire; j'ai remarqué, en outre, que le néral se combine plus difficilement que le citral avec l'acétone en présence des alcalis pour former la pseudo-ionone correspondante.

Mettant à profit cette observation, j'ai recueilli la petite quantité de citral qui échappe à la condensation dans la préparation industrielle de la pseudo-ionone. Réduit par l'amalgame de sodium en

présence d'acide acétique, cet aldéhyde m'a fourni un géraniol très riche en nérol. La moyenne d'un certain nombre d'expériences m'a permis de conclure que l'essence de Lemongrass contient 6 à 7 0/0 de néral ou citral β à côté du citral α.

En conséquence le citral β n'est pas un stéréoisomère de citral α comme Tiemann l'a prétendu, mais bien un isomère de structure qui n'est autre que l'aldéhyde correspondant au nérol.

En résumé il existe deux formes isomériques distinctes des corps de la série géranique que l'on rencontre dans la nature c'est-à-dire le géraniol, le citral, le linalool et la méthylhepténone.

La forme α est de beaucoup la plus abondante, elle est accompagnée souvent de la modification β, mais cette dernière n'existe jamais qu'en faible proportion.

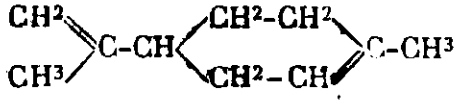
Le nérol se trouve dans les essences fines telles que la rose, le néroli; on en rencontre très peu dans les essences communes.

Le néral ou citral β accompagne le citral dans l'essence de Lemongrass, et l'isolinalool est associé au linalool ordinaire dans les essences de linalooë et de bois de rose. En effet, ces essences fournissent à côté de l'acétate de géranyle une certaine quantité d'acétate de néryle par l'action de l'anhydride acétique. Hesse et Zeitschel (*Journ. f. prakt. Ch.* (II), 1907, t. 66, p. 502) qui ont découvert ce fait ont pensé que le nérol se formait au dépens du linalool, tandis qu'il paraît bien plus vraisemblable d'admettre que le nérol dérive de l'isolinalool dont j'ai démontré l'existence; d'ailleurs il serait difficile de comprendre comment l'anhydride acétique qui ne fait subir au géraniol aucune modification isomérique et en conséquence laisse intact le groupement :

$$(CH^2{=}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{-}CH^2{-})$$

viendrait modifier le même groupement dans la formule du linalool.

En admettant la nouvelle formule du géraniol, on s'explique aisément la relation étroite qui existe entre le géraniol et le dipentène. Ce terpène dont la formule bien démontrée est :

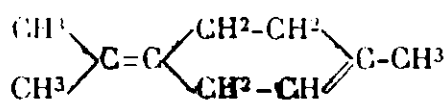



dérive ainsi directement du géraniol par perte d'eau et fermeture de la chaîne.

Le résultat s'obtient, d'ailleurs, facilement par l'action de certains déshydratants tels que l'acide formique.

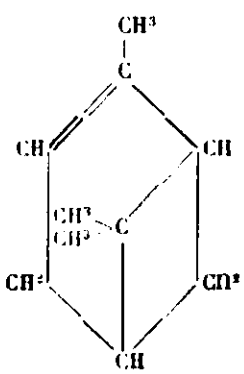
Comme le géraniol est le dérivé oxygéné le plus généralement répandu dans les essences naturelles où l'on rencontre également, en grande abondance, le limonène sous la forme droite, gauche ou racémique, il est possible que ces deux composés dérivent l'un de l'autre.

Le terpène qui correspond au nérol est le terpinolène qui est la modification β du dipentène :

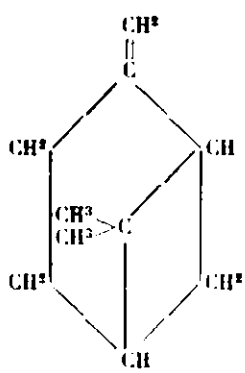


Comme le nérol, ce terpène est rare puisqu'il n'a été rencontré jusqu'à présent que dans l'essence d'Elémi, il se transforme d'ailleurs spontanément en dipentène à froid et rapidement à chaud en présence de l'eau à 230° suivant une ancienne observation de Wallach.

On rencontre encore les modifications α et β dans d'autres séries de composés terpéniques. L'essence de térébenthine contient à côté du pinène le nopinène :

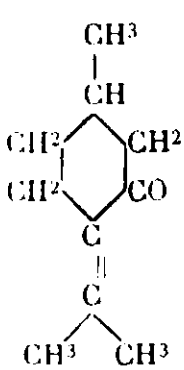


Pinène.

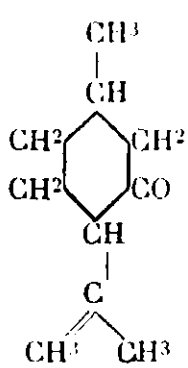


Nopinène.

La pulégone possède un isomère, l'isopulégone, etc.



Pulégone.



Isopulégone.

Il restait à combler une lacune dans l'importante série des composés géraniques, c'est ce que je me suis efforcé de faire en effectuant le présent travail que j'ai l'honneur de présenter à la Société chimique.

(Isle-Saint-Denis, le 21 mai 1918.)

## N° 6. — La réaction iodotannique rouge ; par MM. D. E. TSAKALOTOS et D. DALMAS.

(5.12.1918)

### I. — *Sensibilité de la réaction iodotannique rouge comparée à celle de l'iode par l'amidon.*

La réaction iodotannique rouge, qui se produit par l'action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique (1) est très sensible : 1 cc. d'une solution au 1/10 normale d'iode ($0^{gr},0127$ d'iode) dilué dans 10000 cc. d'eau distillée, en présence d'une petite quantité de tannin ($0^{gr},01$) produit encore la coloration rouge du liquide.

La comparaison de la sensibilité de la réaction rouge, à celle de la réaction de l'iode libre sur l'amidon, nous a donné les résultats suivants :

*a*) Expériences avec une solution au 1/100 normale d'iode :

TABLEAU I.

| Eau distillée. | Réaction à l'amidon. | | Réaction iodotan. rouge. | |
|---|---|---|---|---|
| | Sol. d'amidon. | N/100 iode. | Sol. 1 0/0 tannin. | N/100 iode. |
| cc. | cc. | cc. | gouttes. | cc. |
| 50 | 3 | 0,14 | 1 | 0,14 |
| 100 | » | 0,28 | 1 | 0,21 |
| 150 | » | 0,42 | 1 | 0,23 |
| 200 | » | 0,56 | 1 | 0,28 |
| 400 | » | 1,12 | 2 | 0,42 |
| 600 | » | 2,31 | 2 | 0,44 |
| 900 | » | 2,60 | 4 | 0,63 |
| 1500 | » | 5,60 | 6 | 0,85 |
| 2000 | » | 7,00 | 8 | 1,10 |

(1) TSAKALOTOS et DALMAS, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 23, p. 391. (Une erreur typographique s'est glissée dans ce mémoire : p. 393 tableau I, *au lieu* de A = 245 cc., *lire* : $A = \frac{245}{cc.}$ ; même correction p. 396 ligne 6 )

De ces résultats on conclut que la sensibilité de la réaction tannique est bien supérieure à celle de l'iode par l'amidon, spécialement pour les solutions très diluées d'iode.

*b*) Expériences avec une solution au 1/100 normale d'iode avec addition d'iodure de potassium.

TABLEAU II.

| Eau distillée. | KI. | Réaction à l'amidon. | | Réaction iodotan. rouge. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Sol. d'amidon. | N/100 iode. | Sol. 1 0/0 tannin. | N/100 iode. | Coloration rouge. |
| cc. | gr. | cc. | cc. | gouttes. | cc. | |
| 50 | 1 | 3 | 0,05 | 1 | — | 0 |
| 100 | 1 | » | 0,05 | 1 | — | 0 |
| 150 | 1 | » | 0,05 | 2 | 0,2 | faible |
| 200 | 1 | » | 0,05 | 2 | 0,3 | » |
| 300 | 1 | » | 0,20 | 3 | 0,3 | » |
| 400 | 1 | » | 0,30 | 3 | 0,3 | » |
| 500 | 1 | » | 1,00 | 5 | 0,4 | » |

Les résultats obtenus montrent, qu'en présence d'iodure de potassium, en quantité supérieure à 1 0/0 dans la solution, la réaction tannique ne se produit plus. Avec une quantité plus faible d'iodure de potassium, la réaction se produit faiblement et son intensité augmente de plus en plus, lorsqu'on diminue le pourcentage de l'iodure de potassium.

Cette action de l'iodure de potassium est tout à fait opposée à l'action du même corps sur la réaction de l'iode sur l'amidon.

TABLEAU III.

| Eau distillée. | Réaction à l'amidon. | | Réaction iodotan. rouge. | |
|---|---|---|---|---|
| | Sol. d'amidon. | N/500 eau iodée. | Sol. 1 0/0 tannin. | N/500 eau iodée. |
| cc. | cc. | cc. | gouttes. | cc. |
| 50 | 3 | 4 | 1 | 0,4 |
| 100 | 6 | 8 | 2 | 0,7 |
| 150 | 9 | 9 | 2 | 1,1 |
| 300 | 12 | 12 | 2 | 1,5 |
| 600 | 28 | 28 | 10 | 3 |
| 800 | 44 | 48 | 10 | 4 |
| 1000 | 48 | 60 | 15 | 4 |

Cette dernière réaction devient plus sensible par l'addition de l'iodure de potassium, tandis que la réaction tannique rouge s'affaiblit par la présence du même corps.

*c*) Expériences avec une solution au 1/500 normale d'eau iodée.

La réaction tannique avec l'eau iodée est beaucoup plus sensible que celle de l'eau iodée avec l'amidon ; elle est environ dix fois supérieure. En même temps, elle est plus sensible que celle d'une solution au 1/100 normale d'iode, par raison de l'absence d'iodure de potassium.

### II. — *Relation entre la réaction iodotannique rouge et la disparition de l'iode libre.*

La réaction iodotannique rouge se produit aussi, comme nous l'avons démontré (1) par l'action d'une quantité moindre d'une solution alcaline, que celle nécessaire pour la disparition de l'iode libre.

Avec une solution au 1/200 normale de soude, la réaction rouge s'établit avec 17 cc. environ, tandis qu'il en faut 18cc,5 de la même solution pour que l'iode libre disparaisse. En plus, on remarque que la différence ($x$), qui existe entre les quantités des solutions alcalines nécessaires pour produire ces deux réactions est d'autant plus grande que ces solutions sont plus diluées. Cette variation de $x$ est environ égale à 0,1 $a$, si on désigne par $a$ le nombre de cc. de la solution alcaline nécessaire pour la disparition de l'iode libre.

TABLEAU IV.

| Solution. | *a*. | *b* déterminé. | *b* calculé. |
|---|---|---|---|
| | cc | cc. | cc. |
| N/200 NaOH | 18,5 | 17 | 16,7 |
| N/400 NaOH | 34,5 | 31-32 | 31,1 |
| N/1000 NaOH | 72 | 63-64 | 65 |

Dans la première colonne du tableau IV sont inscrits les titres des solutions alcalines, dans la deuxième les cc. nécessaires pour la disparition de l'iode libre, dans la troisième les cc. $b$ nécessaires pour l'apparition de la réaction iodotannique rouge, et dans la quatrième les mêmes cc. calculés par la formule :

$$b = a - x$$

(1) *Loc. cit.*, p. 393.

Ainsi en déterminant, pour une solution alcaline les cc. *a* nécessaires pour la disparition de l'iode libre, on arrive à calculer les cc. nécessaires pour l'apparition de la réaction iodotannique rouge.

On pourrait de même déterminer directement l'alcalinité d'une solution, par la mesure du nombre des cc. *b* nécessaires de cette solution pour l'apparition de la réaction iodotannique rouge, en calculant son action iodotannique par la formule :

$$A = \frac{225}{b}$$

Malheureusement le point de l'apparition de la réaction rouge est très incertain et ce dosage serait plutôt qualitatif. Il pourrait seulement s'appliquer pour le dosage approximatif de l'alcalinité d'une eau potable sur la source même (1).

TABLEAU V.

| Alcalinité en CaO. | Solution alcaline en cc. | Alcalinité en CaO. | Solution alcaline en cc. |
|---|---|---|---|
| 5° | 42 | 15° | 16 |
| 6 | 36 | 16 | 15 |
| 7 | 31 | 17 | 14 |
| 8 | 28 | 18-19 | 13 |
| 9 | 25 | 20-21 | 12 |
| 10 | 23 | 23 | 11 |
| 11 | 21 | 25 | 10 |
| 12 | 20 | 28 | 9 |
| 13 | 18 | 32 | 8 |
| 14 | 17 | | |

Dans le tableau V est indiqué le nombre de cc. d'une solution alcaline nécessaires pour l'apparition de la réaction iodotannique rouge en relation avec l'alcalinité de cette solution.

### III. — *Action de la quantité d'iode et de tannin sur la formation de la réaction iodotannique rouge.*

Pour étudier l'action de la quantité d'iode et du tannin, nous avons ajouté à 1 cc. de la solution au 1/10 normale d'iode, des

(1) Dans ce cas, on place 2 cc. du réactif iodotannique dans une éprouvette graduée de 50 cc. et on y ajoute de l'eau, jusqu'à ce que la réaction rouge apparaisse nettement. On mesure alors la quantité d'eau ajoutée.

quantités croissantes de 1,1 à 10 cc. et plus de solution du tannin à 1 0/0. A ces mélanges ainsi préparés, une solution au 1/100 normale de soude a été ajoutée.

TABLEAU VI.

| | N/10 iode. | 1 0/0 tannin. | Réaction iodotan. rouge. |
|---|---|---|---|
| | cc. | cc. | |
| iode | 1 | 0,1 | 0 |
| | | 0,2 | 0 |
| | | 0,3 | faible |
| | | 0,4-1,3 | intense |
| tannin | | 1,3-5,0 | faible |
| | | 5-10 | très faible |
| | | 10 et plus | 0 |

Des résultats obtenus on remarque, que la superfluité d'iode ou de tannin ne laisse pas la réaction se produire. Le maximum de l'intensité de la réaction rouge se présente, quand les quantités d'iode et de tannin se trouvent dans le rapport de 1 cc. de solution au 1/10 normal d'iode et 0,4 à 1cc,2 de solution à 1 0/0 de tannin (0gr,013 d'iode : 0,005-0gr,013 de tannin dans 1 cc.).

(Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université.)

**N° 7. — Contribution à l'étude du remplacement du platine par un alliage dans les appareils d'analyse électrolytique (2e mémoire) ; par MM. Paul NICOLARDOT et Jean BOUDET (1).**

(27.12.1918).

A la suite d'essais préliminaires, nous avons fait confectionner des électrodes de remplacement qui ont été soumises à un usage prolongé pour juger de leur valeur pratique. Voici les résultats de ces essais.

I. — *Cathode* : La cathode est constituée par un cylindre en toile d'un alliage ayant pour composition :

| | |
|---|---|
| Or..... | 900 |
| Cuivre..... | 100 |

dont les dimensions sont :

| | |
|---|---|
| Diamètre..... | 50 mm. |
| Hauteur..... | 65 — |
| Diamètre du fil..... | 0,1 |

(1) *Bull.*, (4), 1918, t. 23, p. 387.

La seule modification apportée à l'éleotrode en toile de platine d'Hollard, a été le renforcement de la tige-support dont le diamètre est $1^{mm},7$ au lieu de $1^{mm},2$ parce que l'alliage or-cuivre est moins rigide que le platine.

Cette cathode a été lavée deux heures à l'acide nitrique pur et chaud, puis lavée à l'eau, séchée à l'étuve, tarée et mise en service.

Après un mois d'usage, au cours duquel elle a servi à vingt dosages (dosage de cuivre dans un bain nitrique ou sulfurique, dosage du nickel dans un bain ammoniacal, dosage de l'antimoine dans un bain de sulfure de sodium et de cyanure) la perte totale de poids a été seulement de $0^{gr},001$. Cette cathode peut donc parfaitement servir à *remplacer une cathode en toile de platine, même pour des analyses de précision*.

La seule précaution spéciale à observer est de ne pas sécher cette cathode dans une flamme, mais seulement à l'étuve à 100-105°.

Son poids est d'environ $23^{gr},5$ tandis que l'appareil de même dimension en platine pèse $26^{gr},5$.

Le prix de revient, sans la façon, sera, à 3 fr. 25 le gramme, 76 fr. 4; le même appareil en platine (compté sans la façon, au prix d'avant-guerre à 8 fr. le gramme) serait : 212 fr.

La différence est donc importante (135 fr. 6).

II. — *Anode* : Nous avons adopté pour la construction de l'anode le même alliage or-cuivre que pour la cathode. Cet alliage a été protégé contre l'attaque anodique par un platinage superficiel très mince. Ce platinage, obtenu par électrolyse, n'est efficace que si le dépôt de platine grenu est ensuite métallisé et rendu aussi continu que possible par un travail mécanique; ce travail étant difficile à réaliser économiquement sur une toile métallique (1) une anode en tôle mince a été construite avec l'alliage (or 900-cuivre 100), sous la forme d'un cylindre ouvert aux deux bouts; deux fenêtres opposées sont découpées dans les parois; les dimensions sont celles de l'anode en toile de platine que nous utilisons depuis quinze ans (2) et dont les dimensions sont :

| | |
|---|---|
| Diamètre..... | 32 mm. |
| Hauteur..... | 65 — |
| Epaisseur du métal..... | 0,1 |

(1) Il faudrait tisser une toile avec un fil préparé spécialement; on devrait probablement platiner le fil sous un diamètre supérieur au diamètre final et, après les premières passes le replatiner à nouveau, avant d'arriver au diamètre final choisi. Après platinage, les passes devraient être plus nombreuses que dans le tréfilage ordinaire, pour éviter d'arracher le dépôt de platine. On voit par suite qu'une semblable toile serait longue et coûteuse à préparer.

(2) Elle est un peu plus simple que celle proposée par M. Hollard.

Une tige, faite du même alliage et ayant $1^{mm},7$ de diamètre, supporte l'appareil.

L'anode ainsi constituée a été lavée à l'acide nitrique chaud pendant plusieurs heures, puis lavée à l'eau, séchée et platinée par électrolyse, à raison de $0^{gr},004$ par $cm^2$, soit $0^{gr},400$ de platine pour la surface totale, qui est d'environ 100 $cm^2$. Le dépôt de platine a été métallisé par frottement avec un linge fin, puis par un martelage sur mandrin, et enfin par un brunissage, fait à la main, à l'intérieur et à l'extérieur de l'appareil; on obtient ainsi une surface platinée brillante et à peu près continue, qui constitue la couche protectrice.

Cette surface s'étant mal comportée à l'électrolyse a été soumise à un nouveau platinage, plus léger, de $0^{gr},0015$ de platine par $cm^2$, soit $0^{gr}.150$ de platine; ce nouveau dépôt a été simplement frotté avec un linge fin de façon à constituer une surface dépolie, favorable aux dépôts.

L'anode ainsi constituée a été soumise aux mêmes essais que la cathode décrite ci-dessus (sauf dans le bain de sulfure de sodium et cyanure).

La perte de poids totale pour les vingt dosages a été de $0^{gr},018$, soit pour chaque dosage $0^{gr}.0009$.

Les dépôts de bioxyde de plomb se font très normalement.

Telle qu'elle est, cette anode pourrait fort bien servir pour des analyses de renseignements industriels où la précision absolue n'est pas utile. L'erreur commise sur le dosage du plomb du fait de la perte de poids de l'électrode sera de 0,08 0/0, si la prise d'essai est de 1 gr. et de 0,04 0/0, si la prise d'essai est de 2 gr.

L'anode que nous venons d'étudier pèse environ 18 gr. Son prix de revient (sans la façon) sera :

| | fr. |
|---|---|
| 18 gr. à 3 fr. 25..... | 58,50 |
| 0,5 gr. de platine à 8 fr.. | 4,00 |
| soit.. | 62,50 |

L'appareil en toile de platine de mêmes dimensions pèse environ 20 gr. Son prix de revient, sans la façon, serait de :

20 gr. à 8 fr. = 160 fr.

La différence (97 fr. 50) est donc importante et justifierait l'adoption de ce nouvel appareil. Le prix du platine restera d'ailleurs encore longtemps au-dessus du prix d'avant-guerre.

## N° 8. — Sur le dosage de $P^2O^5$ à l'état de phosphomolybdate d'ammonium; par M. J. CLARENS.

(14.12.1918)

Dans deux mémoires parus dans le *Bull.* (4), t. 23, j'ai exposé une série de déterminations *numériques* avec une description *détaillée* du mode opératoire employé, qui m'ont permis de préciser la formule du précipité de phosphomolybdate d'ammonium que j'ai démontré être, en réalité, un nitrophosphomolybdate. Mes recherches n'ont porté que sur les proportions respectives de $P^2O^5$ et de $NH^3$; elles m'ont permis de conclure que, dans des conditions déterminées dont j'ai donné le détail, on pouvait avec précision déduire la teneur en $P^2O^5$ du précipité de sa teneur en $NH^3$. Pour l'évaluation de cette dernière j'ai employé pour mes recherches une méthode azotométrique.

Sans *contester* ni même *discuter* aucun des résultats *numériques* apportés, M. Villiers, dans le *Bull.* de juillet 1918, p. 305, conteste l'opportunité et la précision des méthodes employées. Dans ces conditions le seul motif de ma réponse est la déférence dont je tiens à faire preuve à l'égard de mon contradicteur.

Il est à peine besoin de faire remarquer que j'ai toutes les raisons du monde pour *admettre* que la composition du précipité de phosphomolybdate d'ammonium est variable et que, par suite, il ne peut servir d'emblée à l'évaluation de $P^2O^5$. Je démontre, en particulier, qu'il renferme des quantités de $NH^3$ très variables suivant la proportion et la nature des sels ammoniacaux que renferment les liquides précipitants, suivant la composition des liquides de lavage, etc... Mais il suffit d'avoir lu en entier la première page du premier mémoire pour ne pas ignorer que je n'ai jamais admis qu'il était impossible de trouver des conditions particulières dans lesquelles le précipité en question pouvait avoir une composition définie. En effet, je cite à la 20e ligne : « J'ai cherché s'il ne serait pas possible de trouver des conditions bien déterminées, mais faciles à réaliser, dans lesquelles on pourrait assurer au précipité de phosphomolybdate une composition bien définie. J'ai limité mes recherches à la teneur du précipité en ammoniaque ».

Il m'était bien permis d'espérer que les personnes que mon article intéresserait au point d'y faire une réponse iraient jusqu'à la 20e ligne. J'avoue donc ne pas comprendre le début de la note de M. Villiers.

Je comprends encore moins la suite : « M. J. Clarens propose

de déterminer la proportion de $P^2O^5$ en dosant l'azote ou l'ammoniaque contenu dans le précipité. Cette modification ne me parait pas avantageuse, car ces corps n'y entrent que dans la proportion infime de 2.2 ou de 2.7 0/0 ». S'il avait été dans mes intentions d'évaluer le poids du précipité de phosphomolybdate par sa teneur en azote ou en ammoniaque, je comprendrais la phrase de M. Villiers et je serais le premier à qualifier la méthode de stupide. Mais je démontre qu'on peut faire que $P^2O^5$ et $NH^3$ existent dans le précipité de phosphomolybdate dans les mêmes proportions que dans le phosphate triammonique, c'est-à-dire 71 de $P^2O^5$ pour 51 de $NH^3$ et l'évaluation de $P^2O^5$ par $NH^3$ me semble parfaitement légitime. Entre l'objection de M. Villiers et le problème qui nous occupe je ne vois pas l'ombre d'une relation et je ne peux me l'expliquer que comme le résultat d'une distraction.

Passons à la précision de la méthode. A ce propos, je répéterai que j'ai décrit l'appareil employé ; j'ai donné des résultats numériques; leur précision peut donc être évaluée et discutée numériquement. Mais je cite M. Villiers : « Le procédé serait surtout défectueux si l'on faisait un simple dosage azotométrique par l'hypobromite de soude ainsi que l'indique M. Clarens. » Ceci revient à contester toute précision aux mesures azotométriques. J'ai fait beaucoup de déterminations azotométriques et je ne crois pas qu'on puisse porter un jugement d'ensemble aussi sévère. Il y a des azotomètres précis et d'autres qui ne le sont pas, il y a des expérimentateurs soigneux, d'autres qui ne le sont pas, mais je ne vois pas les raisons qui permettraient de condamner en bloc toutes les méthodes azotométriques. Dans mes recherches, j'évalue l'azote par l'augmentation de pression déterminée dans un appareil clos par le dégagement gazeux. J'ai dit dans la conclusion de mon travail : « La précision de cette méthode est certainement supérieure à la précision des méthodes volumétriques habituelles ». J'irai plus loin : la précision de cette méthode n'est limitée que par le soin et l'habileté apportés aux opérations; cela est évident puisque par le choix du volume de l'appareil et de la densité du liquide manométrique on peut donner à la dénivellation dont la lecture comporte toujours la même erreur en valeur absolue, une valeur aussi grande qu'on le veut par rapport aux quantités de matière en expérience. Il n'en est pas de même avec les méthodes volumétriques habituelles dont la précision est forcément limitée par la sensibilité du phénomène indicateur.

M. Villiers a des uréomètres et des calcimètres une mauvaise

opinion : « Des appareils tels que les uréomètres et calcimètres peuvent donner des résultats suffisants pour l'urée de l'urine et le $CO^2$ des calcaires, mais non pour le dosage d'un corps tel que $P^2O^5$ dosage qui doit généralement être fait avec précision. » Je suis dans la nécessité d'être, jusqu'au bout, d'un autre avis que M. Villiers; quand j'indique la possibilité d'employer un calcimètre pour le dosage de $P^2O^5$, il est bien évident que je m'adresse aux laboratoires de chimie agricole. Or, au point de vue agricole le dosage de $P^2O^5$ a généralement pour but de renseigner l'agriculteur sur la teneur d'une terre en $P^2O^5$ ou sur le titre d'un engrais qui lui a été vendu. Dans le premier cas, quelque soin qu'on ait mis à la prise de l'échantillon, ce dernier a toutes les chances du monde pour ne pas représenter exactement la composition moyenne du champ dans lequel il a été prélevé : une grande précision dans l'analyse de l'échantillon est donc bien inutile. Dans le second cas, le vendeur sur une teneur moyenne de 20 0/0 garantit le dosage à 2 0/0 près; il dit par exemple : Je vous vends du 18-20 0/0 soit une approximation de 2 sur 20 ou 10 0/0; pourquoi alors exiger de l'analyse une extrême précision ?

D'ailleurs l'opinion de M. Villiers sur les uréomètres et calcimètres est injuste : Je reconnais qu'ils sont souvent maniés par les pharmaciens ou les agriculteurs avec une certaine désinvolture; mais on ne peut en faire un crime à l'instrument. D'ailleurs, ce n'est pas un reproche que j'adresse aux pharmaciens ou aux agriculteurs. J'ai dit plus haut pour quelles raisons ceux-ci n'avaient besoin dans leurs déterminations que d'une précision relative. Quant aux autres, ils savent bien qu'il est sans importance qu'un monsieur élimine par jour 31 gr. d'urée au lieu de 30 et que, d'une semblable variation le clinicien le plus subtil ne pourra tirer aucune déduction.

S'il est des calcimètres et des uréomètres très inférieurs, dont je proscrirai l'emploi, beaucoup sont des instruments très précis qui, primitivement construits pour évaluer avec précision les dégagements gazeux produits dans des réactions diverses, ont été ultérieurement décrits comme uréomètres. Il me serait facile de citer des exemples.

Pour résumer et conclure :

Je persiste à admettre, pour l'avoir démontré, au moins pour l'ammoniaque, que la composition du phosphomolybdate d'ammonium, plus exactement du nitrophosphomolybdate, dépend des conditions de la précipitation ; par suite, pour qu'il puisse servir

directement à la détermination de $P^2O^5$ il faut se placer dans des conditions spéciales.

J'ai indiqué dans quelles conditions devait se faire le précipité pour que les proportions de $P^2O^5$ et N y correspondent à la formule $PO^4(NH^4)^3$. Par une simple détermination azotométrique on peut alors déduire $P^2O^5$ de N.

Pour les déterminations précises on utilise naturellement un azotomètre précis. La méthode manométrique que j'ai utilisée convient parfaitement car sa précision n'est pratiquement limitée que par le soin apporté à la manipulation.

Pour les usages agricoles, la détermination de $P^2O^5$ n'exigeant généralement pas une grande précision on pourra utiliser la plupart des uréomètres ou calcimètres. L'approximation obtenue dépendra évidemment de l'appareil employé et du soin apporté à la manipulation.

## N° 9. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins; par M. E. CANALS (*suite*).

(10.12.1918)

Si, pour le dosage du calcium (1) j'ai été amené à formuler certaines critiques sur le degré de précision des différents moyens de dosage, lorsque ceux-ci sont effectués avec une insuffisante minutie, on verra que, pour le dosage du magnésium, du moins pour celui qui précipite ce métal à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, une certaine élasticité est permise au chimiste quant à la proportion des matériaux employés.

### I. — *b*) *Degré de précision des différentes méthodes de dosage du magnésium.*

On sait que l'on peut doser pondéralement le magnésium :

1° A l'état de MgO;
2° — $SO^4Mg$;
3° — $PO^4NH^4Mg$ et pesé en $P^2O^7Mg^2$.

Je vais très rapidement passer en revue les deux premières méthodes : elles ne sont que d'un médiocre intérêt pour mon travail de chimie physiologique végétale ; elles ne peuvent être utilisées que dans un petit nombre de cas.

(1) E. CANALS, voir *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 23, p. 422.

### 1° *Dosage à l'état de MgO.*

Ce dosage présente l'inconvénient, sans compter celui d'être inutilisable lorsque Mg est en présence d'alcalis, d'exiger une pesée très rapide. MgO reprend très facilement l'humidité et $CO^2$ de l'air.

Ainsi 1 gr. MgO abandonné à l'air libre dans le laboratoire (T. 13 à 15° — temps sec) ont pris pendant :

| | | |
|---|---|---|
| 1 minute | 0,003 | d'augmentation de poids |
| 2 — | 0,010 | — |
| 4 — | 0,018 | — |
| 6 — | 0,020 | |
| 8 — | 0,025 | — |
| 10 — | 0,030 | — |

On peut obvier partiellement à cet inconvénient en opérant avec un creuset à couvercle et effectuant rapidement la pesée.

### 2° *Dosage à l'état de $SO^4Mg$.*

Dans cette méthode, il y a deux points importants dont on doit tenir compte :

1° La prise de l'humidité de l'air;

2° La perte en $SO^4H^2$ par la chaleur.

Les chiffres suivants donnent une idée suffisante de leur importance.

*Action de l'humidité.* — 0gr,5125 de $SO^4Mg$ anhydre abandonnés à l'air libre dans le laboratoire (temps sec — température 13-15°) en capsule non couverte ont pris en :

| | | |
|---|---|---|
| 1 minute | 0,001 | d'augmentation de poids |
| 2 — | 0,002 | — |
| 3 — | 0,003 | — |
| 6 — | 0,005 | — |
| 10 — | 0,006 | — |

Les pesées étaient très difficiles à faire car même dans la cage de la balance le sel prenait de l'humidité d'une façon continue ainsi que le constate Frésénius (1).

*Action de la chaleur.* — Tout comme pour $SO^4Ca$, une tempé-

(1) Frésénius, *Traité d'analyse chimique quantitative.*

rature trop élevée décompose $SO^4Mg$. Ce dernier est plus sensible encore à l'action de la chaleur et, si au rouge sombre il n'éprouve aucune perte même en maintenant cette température pendant assez longtemps, il laisse dégager une petite quantité de $SO^4H^2$ lorsqu'on le porte au rouge vif, tandis que $SO^4Ca$ ne subissait aucune perte dans les mêmes conditions. En effet :

2 minutes au rouge vif font perdre à $0^{gr},5125$ $SO^4Mg$ anhydre $0^{gr},004$.

Au rouge blanc on le transforme entièrement en MgO.

### 3° *Dosage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et pesé en $P^2O^7Mg^2$.*

D'après Raffa (1) pour obtenir une précipitation complète du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il faut employer les corps précipitants dans certaines proportions, sous peine de voir se déposer des sels complexes renfermant, tantôt un excès de magnésium, tantôt un excès d'ammoniaque.

Bube (2) en faisant varier les quantités de corps en présence pour l'obtention du phosphate ammoniaco-magnésien, et en suivant systématiquement par la mesure des conductibilités électriques la concentration des divers ions, a trouvé que les ions Mg, OH, $PO^4$ diminuent sa solubilité. Il a même établi quelle était pour chaque concentration de l'ion Mg la valeur maxima du rapport $\frac{NH^4OH}{NH^4Cl}$ que l'on pouvait atteindre sans risquer de précipiter $Mg(OH)^2$. Dans certains cas, ajoute-t-il, il peut se précipiter du phosphate d'ammonium.

Tenant compte de ces observations et voulant me renseigner sur les différences de résultat, que l'on pourrait avoir en variant les quantités des éléments précipitants, j'ai pu constater que j'obtenais toujours des résultats très concordants. Je dois ajouter que j'opérais entre certaines limites; limites qui satisfont pourtant les exigences pratiques.

Dans mes expériences j'ai utilisé une solution de sulfate de magnésium préparée avec un sulfate chimiquement pur répondant bien à la formule $SO^4Mg.7H^2O$.

(1) E. Raffa. Sur la précipitation du Mg à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, *Gazz. chim. ital.*, 1908, t. 38, p. 556.

(2) K. Bube. Sur le phosphate ammoniaco-magnésien, *Zeitsch. anal. Chem.*, 1910, t. 49, p, 525.

Tout d'abord partant de proportions à peu près identiques de celles indiquées par Raffa, j'ai augmenté progressivement la quantité de $NH^4Cl$. Dans un premier récipient, j'ai mis, en suivant l'ordre d'énumération ainsi que l'indique Raffa :

10 cc. solution $PO^4Na^2H.12H^2O$ à 1/15
5 cc. ammoniaque
10 cc. solution $NH^4Cl$ à 1/10
10 cc. solution $SO^4Mg$ renfermant $0^{gr},0097$ Mg

J'ai laissé déposer 24 heures en lieu frais (10 à 12°). Le précipité recueilli a été lavé avec l'eau ammoniacale à 1/5 jusqu'à ce que les eaux de lavage acidulées par $NO^3H$ ne précipitent plus par $NO^3Ag$. Séché ensuite à 100° le précipité a été calciné au rouge vif jusqu'à transformation complète en pyrophosphate.

Dans trois autres récipients j'ai mis successivement 10 cc. de solution $NH^4Cl$ à 1/5, à 1/3 et à 1/2. Donc la quantité de $NH^4Cl$ augmentait selon les nombres 1-2-3,3-5. J'ai ainsi obtenu les chiffres suivants :

| | | | | | Résultats. en $P^2O^7Mg^2$ | Théorie. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Récipient I. | Correspondant au nombre | | | 1..... | 0,046 | 0,045 |
| — II. | — | — | | 2..... | 0,0455 | » |
| — III. | — | — | | 3,3..... | 0,046 | » |
| — IV. | — | — | | 5..... | 0,0455 | » |

$NH^4Cl$ n'a donc pas dans les conditions données, d'influence sur le résultat.

En faisant varier maintenant la proportion d'ammoniaque, les autres éléments restant fixes et opérant comme précédemment, on a :

| | | Résultats. en $P^2O^7Mg^2$ | Théorie. |
|---|---|---|---|
| Récipient I. | 10cc sol. $PO^4Na^2H12H^2O$ à 1/15 ..... 5cc ammoniaque + 45cc eau dist.... 10cc $NH^4Cl$ à 1/10..... 10cc $SO^4Mg$ renfermant 0;0097 Mg... | 0,0455 | 0,045 |
| — II. | Id. sauf 10cc $NH^3$ + 40cc $H^2O$..... | 0,0455 | » |
| — III. | Id. sauf 30cc $NH^3$ + 20cc $H^2O$..... | 0,045 | » |
| — IV. | Id. sauf 50cc $NH^3$..... | 0,045 | » |

Comme on voit, malgré une proportion 10 fois plus forte d'ammoniaque, le résultat n'a pas varié.

Nous allons vérifier que le phosphate de sodium n'a également aucune influence. Ainsi :

| | | Résultats en $P^2O^7Mg^2$ | Théorie. |
|---|---|---|---|
| Récipient I. | 10cc sol. $PO^4Na^2H$ à 1/15 + 40cc eau dist. 5cc ammoniaque..... 10cc $NH^4Cl$ à 1/10..... 10cc $SO^4Mg$ renfermant 0,010 Mg.... | 0,0455 | 0,046 |
| — | II. Id. sauf 20cc $PO^4Na^2H$ + 30cc eau dist. | 0,0455 | » |
| — | III. Id. sauf 30cc $PO^4Na^2H$ + 20cc eau dist. | 0,045 | » |
| — | IV. Id. sauf 50cc $PO^4Na^2H$..... | 0,0455 | » |

Donc, ni $NH^4Cl$, ni $NH^3$, ni $PO^4Na^2H$ n'ont joué séparément aucun rôle défavorable dans l'obtention des résultats. Et ici une question se pose : si au lieu de faire croître leur dose isolément, on les augmentait ensemble en même temps, ou ce qui revient au même, pour des proportions fixes d'éléments précipitants on faisait agir des quantités décroissantes de magnésium, que se passerait-il ? Le tableau suivant donne la réponse :

| | | Résultats en $P^2O^7Mg^2$ | Théorie. |
|---|---|---|---|
| Récipient I. | 10cc sol. $PO^4Na^2H$ à 1/15..... 5cc $NH^3$..... 10cc sol. $NH^4Cl$ à 1/10..... 10cc $SO^4Mg$ renfermant 0,10 Mg..... | 0,0455 | 0,046 |
| — | II. Id. sauf 5cc sol. $SO^4Mg$ + 5cc $H^2O$.... | 0,022 | 0,023 |
| — | III. Id. sauf 3cc sol. $SO^4Mg$ + 7cc $H^2O$.... | 0,0135 | 0,0138 |
| — | IV. Id. sauf 1cc sol. $SO^4Mg$ + 9cc $H^2O$.... | 0,0045 | 0,0046 |

De tous ces tableaux et chiffres il semble se dégager le fait suivant : dans les limites indiquées un excès des corps précipitants n'a aucune influence sur le résultat final.

*Conclusions.* — 1° Pour doser le magnésium on pourra utiliser en toute sécurité la méthode qui précipite en phosphate ammoniaco-magnésien et pèse en pyrophosphate.

2° Les deux autres moyens indiqués ne seront employés que dans quelques cas particuliers, tout en essayant d'éviter les causes d'erreurs signalées plus haut. (*A suivre.*)

## BIBLIOGRAPHIE

**Le soufflage du verre dans les laboratoires scientifiques et industriels**; par **M. Henri VIGREUX**. (1 vol. Librairie Dunod et Pinat, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.)

Dans son ouvrage sur « Le soufflage du verre dans les laboratoires scientifiques et industriels » M. Vigreux s'est attaché à

décrire avec beaucoup de soin les opérations d'un art délicat, qui n'est guère connu que dans quelques ateliers de professionnels.

La verrerie soufflée servant aux laboratoires venait en partie d'Allemagne. Un des buts que s'est proposé M. Vigreux en écrivant son livre serait atteint, si ce livre contribuait à modifier dans l'avenir cette situation en faveur de la France.

La profession agréable et rémunératrice de souffleur de verre pourrait être exercée par des mutilés que la perte d'une jambe prive de leur ancien métier.

M. Vigreux a formé depuis la guerre un certain nombre d'élèves parmi les mutilés.

Le livre de M. Vigreux rendra les plus grands services à ceux qui veulent devenir des souffleurs de métier.

L'ouvrage est pourtant plus particulièrement destiné au personnel des laboratoires, aux physiciens et surtout aux chimistes. Mettre ce personnel en état de réaliser, sans perte de temps, les appareils suivant sa conception, voilà le but essentiel.

M. le Professeur Haller, membre de l'Institut, qui a écrit la préface de ce livre s'exprime ainsi : « On peut dire que, de nos jours il n'est pas de chimiste, il n'est pas de physicien qui ne doive être en mesure de confectionner, soi-même, la plupart des appareils en verre d'une facture un peu délicate ou de monter des appareils dont les types s'écartent de ceux livrés par le commerce. Il n'existe à notre connaissance aucun traité suffisamment documenté qui permette à un débutant de s'initier aux méthodes et aux tours de main nécessaires pour acquérir une certaine dextérité dans la confection de multiples objets employés dans la pratique courante des laboratoires.

La plupart des spécialistes, des ouvriers experts dans l'art de travailler le verre se sont formés, et continuent à se former dans les ateliers mêmes où l'on se transmet de génération en génération le procédé dont la connaissance contribue à former un bon souffleur de verre.

Sans avoir la prétention de faire œuvre didactique, M. Vigreux s'est cependant efforcé de rassembler, sous une forme claire et concise, tout ce que l'on connaît et tout ce que son expérience personnelle lui a permis d'acquérir pour faciliter à tout débutant le travail du verre sous ses aspects les plus variés.

Comme beaucoup d'esprits soucieux de la perfection, notre auteur est constamment hanté par l'idée de perfectionner les appareils en usage dans les laboratoires ou d'en imaginer de nouveaux qui répondent mieux aux opérations dont ils doivent devenir le siège. »

M. Vigreux était tout désigné pour écrire un livre sur un pareil sujet, car il a en effet modifié, perfectionné, créé beaucoup d'appareils d'un usage courant dans les laboratoires de chimie. Ses appareils à pointes pour la réfrigération et la distillation fractionnée sont universellement connus et employés.

Le volume est divisé en trois parties. La première qui est la moins importante est un curieux aperçu de l'histoire du verre et de ses applications.

La deuxième partie est la description minutieuse des diverses opérations qui se présentent dans la confection des appareils (coupures, courbures, soudures, évasement des tubes de verre, soufflage de ballons, d'ampoules, d'olives, etc.); d'une façon générale c'est l'exposé de l'ensemble des procédés utilisés et des « tours de main » en usage dans le soufflage au chalumeau.

La troisième partie basée sur la deuxième est la description de la confection des appareils en verre soufflé les plus couramment employés dans les laboratoires. La fabrication d'un grand nombre d'appareils de mesure est indiquée. Un chapitre spécial traite de la fabrication du thermomètre médical. Cette partie se termine par un choix de recettes diverses ayant trait à l'emploi du verre : écriture, colles, vernis, ciments, etc.

Le livre renferme de très nombreuses gravures indiquant les différentes modifications que l'on doit faire subir aux simples tubes de verre pour réaliser les appareils de laboratoire.

E. CARRIÈRE.

---

## EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Ptomaïnes et plaies de guerre**; Alb. **BERTHELOT** (*C. R.*, t. 166, p. 187; 1.1918). — Des ptomaïnes toxiques peuvent se former, par action sur le sang, de microbes protéolytiques et acidaminolytiques. L'imidazoléthylamine peut ainsi dériver de l'histidine. R. FABRE.

**Remarques au sujet de la préparation et du titrage du sérum de lapin antiovalbumine**; **Ch. HOLLANDE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 17, p. 5-11; 1.1918).

**L'antisepsie par le chloroforme**; **A. CABANES** (*C. R.*, t. 165, p. 1119; 12.1917).

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### SÉANCE DU VENDREDI 24 JANVIER 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Georges HARTENSTEIN, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 44, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine.

M. Désiré LEROUX, préparateur de chimie à l'École d'application des Manufactures de l'État, 70, boulevard de Sébastopol, Paris.

M. Lucien LEROUX, chimiste attaché au Muséum d'Histoire naturelle, 70, boulevard de Sébastopol, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Marcel ABRIBAT, étudiant, 2, rue Peyras, à Toulouse.

M. SWARTS, professeur à l'Université de Gand.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Philip DRINKER, 1er lieutenant, Air Service, à South Bethlehem, Pennsylvanie (U. S. A.), présenté par MM. MEEUS et MARQUIS.

M. THIBON, ingénieur-chimiste à la Société électro-métallurgique française à Gardanne, présenté par MM. RIVALS et BERG.

M. Georges CLOT, préparateur à la Faculté des Sciences, rue Sénac à Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERG.

M. René CLOGNE, pharmacien de 1re classe, lauréat de l'Académie de Médecine, présenté par MM. Henri LEROUX et René FABRE.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

Plis nos 251 et 252, par M. PASCAL, à la date du 11 janvier 1919.

Pli n° 253, par M. Pascal, à la date du 15 janvier 1919.

Pli n° 254, par MM. Carré et Hartenstein, à la date du 20 janvier 1919.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*Sur la simulation d'albuminurie*, de E. Justin-Mueller ;

*Dépôts de garanties pour sauvegarder la priorité d'invention*, de E. Justin-Mueller.

*Riso e vitamine*, de J. Guareschi;

*Gli anelli di Tait e il solfo colloidale. — Ricerche sull'acqua di cristallizzasione. — I leucoderivati solfitici del triaminotrifenilmetano quali reattivi dell'alcalinità e della dissociazione dei sali. — Nuovi acidi β.β-dialchilglutarici*, de I. Guareschi.

M. le Président fait part à la Société de la mort de notre collègue Etienne Blanc.

*Action de la potasse alcoolique sur les résines.*

MM. Nicolardot et Coffignier communiquent les résultats qu'ils ont obtenus en faisant agir la potasse alcoolique sur les résines. Cette étude entreprise pour réaliser la séparation des résines de l'huile, dans le résidu de la distillation du vernis gras, montre qu'il n'est pas possible d'établir une méthode analytique, fondée sur la saponification de l'huile et l'inertie des résines en présence de la potasse. Au cours de cette étude, des déterminations ont été faites qui permettent d'ajouter un caractère nouveau aux caractéristiques des résines déjà connues.

*Sur le dosage de l'arsenic dans les composés cacodyliques volatils.*

M. Maillard décrit une *méthode par voie humide* pour le dosage de l'arsenic dans les composés *volatils* de la série du cacodyle. Elle consiste à introduire la prise d'essai dans un flacon contenant une solution de persulfate d'ammonium acidifiée par $H^2SO^4$ : la substance volatile est oxydée en acide cacodylique, dans lequel le dosage de l'arsenic se poursuit par les voies habituelles.

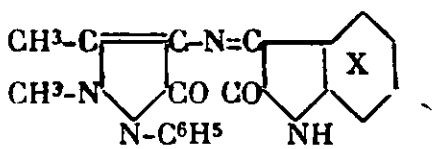
*Sur quelques dérivés de l'isatine.*

M. André Meyer a cherché à obtenir dans la série de l'isatine un composé analogue à l'acide rubazonique étudié par Knorr dans la série du pyrazol.

L'oxydation ménagée de l'amino-oxindol, préparé par réduction de l'isatoxime, fournit, à côté d'une grande quantité d'isatine, une

petite quantité d'un composé rouge ayant des propriétés analogues à celles de l'indine de Laurent. Ce corps ne donne pas de cuve avec l'hydrosulfite alcalin. La réduction de l'isatoxime par le zinc en milieu acétique conduit à un sel zincique de composition $C^{16}H^{8}O^{2}N^{2}Zn$, par conséquent un sel zincique d'un isomère de l'indigo, vraisemblablement de l'indine, laquelle est probablement identique à l'iso-indigotine de MM. Wahl et Bagard.

La condensation de l'isatine et de ses dérivés substitués avec l'amino-antipyrine donne lieu par contre à la formation d'acides rubazoniques mixtes de la forme :




X désignant les substitutions.

L'amino-oxindol se comporte comme une benzylamine substituée et non comme une amine aromatique, car il n'est pas diazotable. Cette amine fournit avec les aldéhydes aromatiques des produits de condensation colorés.

---

SÉANCE DU VENDREDI 14 FÉVRIER 1919.

*Présidence de* M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Philip Drinker, 1er lieutenant, Air Service à South-Bethlehem, Pensylvanie (U. S. A.).

M. Thibon, ingénieur-chimiste à la Société électro-métallurgique française, à Gardanne.

M. Georges Clot, préparateur à la Faculté des Sciences, rue Sénac, à Marseille.

Est nommé membre résidant :

M. René Clogne, pharmacien de 1re classe, lauréat de l'Académie de Médecine, 4, boulevard Péreire, à Paris.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. James M. Bell, Professor of physical chemistry, University

of North Carolina à Chapel-Hill, N. C. (U. S. A.), présenté par MM. VALEUR et MARQUIS.

M. Edward C. WORDEN, analytical and consulting chemist, Office n° 2, Rector Street, New-York City (U. S. A.), présenté par MM. MEEUS et DRINKER.

M. André BOUTIN, ingénieur-chimiste, Directeur de la Société des produits chimiques de l'Adour, à Bayonne, Basses-Pyrénées. présenté par MM. VIGOUROUX et ARRIVAUT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour l'an 1919.

*Introduction à la Chimie générale*, de H. Copaux.

*Recent advances in physical and inorganic Chemistry*, de Alfred W. Stewart.

*Sobre la hidrogenacion de la piridina*, de Enrique V. Zappi.

M. le Président informe la Société de la mort de M. Th. SCHLOESING, membre de la Société depuis 1861. Une notice sera consacrée à l'œuvre de ce savant.

M. E. FOURNEAU présente un récipient en verre mince de forme nouvelle, cylindro-conique, participant du becher et de l'erlenmeyer. Cette forme offre des avantages et des commodités que signale M. Fourneau. Cette verrerie est fabriquée par la maison Leune, à Paris.

*Recherches sur le fulminate de mercure et quelques-unes de ses impuretés.*

MM. NICOLARDOT et BOUDET montrent que les cyanures alcalins proposés par certains auteurs pour apprécier la pureté du fulminate de mercure dissolvent un grand nombre des impuretés qui peuvent se trouver dans les fulminates mal préparés. Le dosage du mercure dans cette solution par voie électrolytique fournit une teneur trop élevée en fulminate. L'emploi des hyposulfites alcalins, proposé par divers chimistes et sous des formes différentes, est plus exact au point de vue analytique; il est également préférable à celui des cyanures au point de vue industriel (traitement des résidus de fulminaterie).

*Estimation du thiophène dans les benzines commerciales.*

M. André MEYER fait connaître une modification de la méthode volumétrique de Denigès pour le dosage du thiophène et des

autres impuretés, précipitables par les sels mercuriques, dans les benzines industrielles. Cette modification consiste à déterminer le mercure non précipité par les impuretés, à l'aide de sulfocyanure d'ammonium $n/10$ et d'alun ferrique comme indicateur. Le procédé est suffisamment exact pour les besoins industriels.

*Séparation de l'argent du mercure monovalent.*

M. Leteur présente une observation au sujet de l'analyse parue dans le dernier fascicule du *Bulletin*, d'un travail de N. V. Zweigbergk ayant pour titre : *Sur la séparation qualitative de l'argent du mercure monovalent* et paru dans le *Zeit. anorg. Ch.*, 11.1905, t. **93**, p. 320-326.

L'auteur dit n'avoir pas trouvé, dans la littérature, de données sur la question antérieures à un travail de Thiel paru en 1904 et mentionné au *Central Blatt de 1905*.

Or, en 1900, j'ai fait paraître aux *C. R.*, t. **130**, p. 248, une note sur ce sujet qui a été analysée au *Bulletin* (2e fascicule de février 1900).

Comme Thiel, je n'avais envisagé que l'entraînement qualitatif de l'argent dans le précipité de chlorures sans me préoccuper de l'état auquel il peut s'y trouver.

J'avais expérimentalement déterminée une limite approximative de la sensibilité de la méthode.

L'auteur arrive à une limite assez différente, ce qui se comprend aisément, les conditions dans lesquelles il opère différant totalement des conditions analytiques ordinaires.

---

## Société chimique de France. — Section de Montpellier.

---

SÉANCE DU 10 JANVIER 1919.

*Présidence de* M. Derrien, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 5 juillet 1918 est lu et adopté.

MM. Faucon et Aninat communiquent quelques résultats de leurs recherches sur les dolomies du département de l'Hérault. Certaines de ces dolomies appartiennent aux terrains primaires, d'autres constituent des formations secondaires. Voici les caracté-

ristiques des dolomies jurassiques qui forment le cirque de Mourèze, un des sites les plus pittoresques de la région. Les dolomies bathoniennes, sanharoïdes de Mourèze ne sont pas des roches homogènes. Etudiées en lames minces, elles se montrent constituées par un assemblage irrégulier, vacuolaire, de cristaux de calcite et de dolomite. L'analyse chimique et l'examen spectroscopique montrent qu'elles contiennent, en plus des carbonates de calcium et de magnésium, une faible quantité de divers éléments chimiques ($Fe^2O^3$, $Al^2O^3$, $SiO^2$, Sr). Cependant, leur composition moyenne se rapproche d'une façon remarquable de celle du carbonate double de calcium et de magnésium théorique.

Cette communication donne lieu à quelques observations de M. Fonzes-Diacon au sujet de l'engrais chaux-magnésie et de M. Godchot sur l'emploi des dolomies dans l'obtention des terres réfractaires.

M. Godchot, au nom de M. Charpy et au sien, résume les recherches qu'ils ont poursuivies sur la formation du coke. Après avoir décrit une méthode permettant d'estimer la résistance d'un coke à l'écrasement, MM. Charpy et Godchot ont pu se rendre compte de l'influence de la température de cokéfaction ; cette influence, considérable, est plus marquée qu'on ne l'aurait supposé *a priori* et, ce qui est surtout frappant, elle ne se produit pas dans le même sens pour les différents charbons. En appliquant la même méthode d'investigation à l'étude d'autres moyens d'amélioration du coke, les auteurs ont remarqué, qu'en particulier, si on soumet à la cuisson dans des conditions identiques, des mélanges en proportions variables de deux charbons, l'un trop maigre, l'autre trop riche en matière volatile, on constate que la résistance du coke varie d'une façon continue et passe par un maximum pour une certaine composition, de part et d'autre de laquelle on observe, en général, de rapides variations.

Au lieu de chercher à améliorer un charbon trop maigre par mélange avec un autre charbon, on peut l'additionner directement de matières volatiles provenant d'une distillation antérieure sous forme de brai ou de goudron. L'amélioration est alors très accentuée.

Enfin, MM. Charpy et Godchot se sont proposés de rechercher si les charbons qui, contenant une proportion élevée de matières volatiles, donnant un coke très boursouflé et friable, pouvaient être améliorés par une distillation partielle préalable à basse température. Après divers essais préalables, ils ont adopté pour cette

distillation la température de 450°. En maintenant le charbon pendant un certain temps à cette température, on diminue graduellement sa teneur en matières volatiles. Ainsi, un charbon, renfermant 28 0/0 de matières volatiles, chauffé à 450° jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 18 0/0 de matière volatile, donne, par chauffage ultérieur à 700°, un bon coke présentant une résistance à l'écrasement de 97 kg. par centimètre carré.

On voit quelles améliorations considérables on peut espérer dans la qualité du coke en procédant à une recherche préalable et systématique des conditions les plus favorables dans chaque cas particulier.

M. Fonzes-Diacon fait une communication sur la décomposition des « extraits de javel » par la lumière solaire diffuse.

Leur perte en chlore actif, à peu près nulle en flacon jaune foncé, est d'autant plus élevée et plus rapide que leur concentration est plus grande.

Une note plus développée sera publiée au *Bulletin* de la Société.

Le Bureau est renouvelé, en fin de séance, et constitué comme il suit pour l'année 1919 :

*Président :* M. Gesché ;
*Vice-Présidents :* MM. Derrien et Faucon ;
*Secrétaire :* M. Astruc ;
*Secrétaire-adjoint :* M. Raynaud.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 10. — Sur l'éther bromfluorpropyléthylique et l'éther fluorallyléthylique ; par Fréd. SWARTS.

(7.1.1919.)

Le corps qui sert de point de départ à l'obtention de ces deux composés est l'éther éthylique de la dibromhydrine asymétrique, obtenu lui-même par la fixation de deux atomes de brome sur l'éther allyléthylique. Il convient d'opérer à basse température et de diluer l'éther allyléthylique dans un dissolvant indifférent.

L'éther éthylique de la dibromhydrine bout à 199° sous la pres-

sion atmosphérique, mais la distillation s'accompagne d'une légère décomposition; pour isoler un produit pur j'ai rectifié sous pression réduite; le point d'ébullition est de 103°,5 sous 85 mm.

Par l'action du fluorure d'argent ou du fluorure mercureux, on réalise, d'ailleurs avec un mauvais rendement, la substitution d'un atome de brome par le fluor.

A froid, la vitesse de la réaction est insensible; j'ai opéré à chaud dans un appareil de platine auquel était relié un réfrigérant descendant.

Pour une mol. gr. d'éther dibrompropyléthylique je mets en œuvre 1,1 mol. gr. de fluorure mercureux sec. Je chauffe au bain d'huile; à 140° la distillation commence; la température est maintenue à 160-170° pendant un jour, le lendemain je l'élève progressivement jusqu'à 200°. Après 2 jours la réaction est terminée.

La transformation qui se fait est complexe et s'accompagne d'une destruction assez importante. On retrouve dans le ballon le sel mercureux mélangé d'un produit charbonneux abondant. Pendant la distillation se dégagent de l'acide fluorhydrique et de l'acide bromhydrique. Mais ce dernier réagit essentiellement sur l'éther-oxyde pour le dédoubler, avec formation de bromure d'éthyle, lequel constitue, au point de vue de la masse, le produit essentiel de la réaction.

La rectification du produit brut obtenu aux dépens de 2.4 mol. gr. d'éther dibrompropyléthylique fournit en effet 1.34 mol.-gr. de bromure d'éthyle.

Après distillation du bromure d'éthyle la thermomètre se fixe vers 70°, puis vers 110°, enfin aux environs de 150° et entre cette température et 165° distille l'éther bromfluorpropyléthylique brut, lequel rectifié à son tour donne finalement un produit pur bouillant de 156°,4 à 157°,3.

Aux dépens de 600 gr. d'éther éthylique de la dibromhydrine j ai obtenu 80 gr. d'éther bromfluorpropyléthylique brut et 71 gr. de produit pur. Le rendement ne s'élève par conséquent qu'à 18.5 0/0.

L'identification du composé obtenu a été faite par un dosage de brome :

$0^{gr},5694$ do subst. ont précipité $0^{mol-gr},003075$ de AgBr

Calculé pour $C^3H^5BrFl\text{-}O\text{-}C^2H^5$ : 0,003075

L'éther bromfluorpropyléthylique possède une odeur agréable; sa densité à 16° est de 1.484.

En même temps que l'éther bromfluorpropylélhylique, il se fait une petite quantité d'éther de la difluorhydrine $CH^2Fl-CHFl-CH^2-O-C^2H^5$. Je l'ai retiré de la fraction distillant entre 105° et 120°. Par rectification de cette dernière j'ai isolé, aux dépens de 600 gr. d'éther dibrompropyléthylique, 15 gr. d'oxyde de difluorpropyléthyle brut, 10gr,5 de produit pur, bouillant à 114°,5.

Analyse : 0gr,2035 de subst. ont donné 0gr,3593 $CO^2$, soit 0gr,098 C ou 18.16 % C; et 0gr,1520 $H^2O$, soit 0gr,01688 H ou 8.30 %. Calculé pour $C^3H^5Fl^2-O-C^2H^5$ : C, 48.35 %; H, 8.14 %.

La détermination de la densité de vapeur conduit à la même identification; elle fut faite par la méthode d'Hoffman :

| Poids de substance. | Température. | Volume. | Pression. | Densité. | Poids moléculaire. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0gr,0790 | 100° | 85cc,2 | 175mm,5 | 4,21 | 123,5 |

Poids moléculaire théorique : 124,1

Quant au produit distillant vers 70°, il est essentiellement constitué d'éther allyléthylique, régénéré aux dépens de l'éthyldibromhydrine par soustraction de deux atomes de brome.

Soumis à l'action du méthylate de sodium l'éther bromfluorpropyléthylique perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en éther fluorallyléthylique. J'ai effectué la réaction en chauffant pendant 4 heures avec une quantité équimoléculaire de $CH^3ONa$ en solution méthylique 4 fois normale. Après refroidissement, l'addition d'eau sépare un liquide plus léger que l'eau.

La solution aqueuse renferme à la fois des ions de brome et de fluor; le rapport $\frac{Br'}{Fl'}$ est de 10.5; la réaction consiste donc essentiellement en une soustraction d'acide bromhydrique, mais il se fait en même temps, pour une fraction peu importante, de l'éther bromallyléthylique.

Après dessiccation sur $CaCl^2$, j'ai rectifié le liquide éthéré. L'éther fluorallyléthylique distille entre 75° et 80°; en répétant les rectifications, j'ai isolé un corps à point d'ébullition constant de 77°,5, lequel a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,3408 de subst. ont fourni 0gr,2650 $H^2O$, soit 0gr,02944 H ou 8.63 % H; et 0gr,7294 $CO^2$, soit 0gr,1962 C ou 57.57 % C Calculé pour $C^3H^4Fl-O-C^2H^5$ : C, 57.63 %; H, 8.61 %.

Le rendement de l'opération est de 75 0/0.

L'éther fluorallyléthylique est un liquide très mobile, d'une den-

sité de 0.91659 à 15°1, son indice de réfraction est à la même température de :

$$n_{H_\alpha} = 1,37665, \quad n_D = 1,37900; \quad n_{H_\gamma} = 1,38874.$$

Il est légèrement soluble dans l'eau. Son odeur est celle des composés allyliques.

De son mode d'obtention il ressort que dans ce composé l'atome de fluor doit se trouver en β ou en γ par rapport à l'atome d'oxygène; les deux formules possibles sont donc :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CFl \\ | \\ CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 \end{array} \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} CHFl \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 \end{array}$$

I. II.

J'ai établi la constitution de l'éther fluorallyléthylique par oxydation. Le corps I doit donner de l'acide fluoracétique, le composé II de l'acide acétique, par oxydation ménagée.

J'ai oxydé par $KMnO^4$ en solution neutre, 0.6 normale. La décoloration du permanganate est immédiate et il se fait une élévation notable de température, que j'ai combattue par d'abondantes affusions d'eau froide; il se dégage $CO^2$ et de l'aldéhyde. Après addition de permanganate jusqu'à coloration rose persistante, j'ai filtré l'hydrate de bioxyde de manganèse et évaporé la solution à sec.

Le résidu déliquescent a été repris par l'alcool bouillant. La solution alcoolique, placée sous exsiccateur, abandonne des cristaux en paillettes *non déliquescentes*, qui furent recristallisées 2 fois de l'alcool bouillant, puis séchées sur $P^2O^5$.

Un dosage de potassium, après transformation en sulfate, a donné le résultat suivant :

0gr,0570 de sel ont donné 0gr,2646 $K^2SO^4$, soit 33.28 %

Calculé pour $CH^2Fl\text{-}CO^2K$ : 33.68 %
— $CH^3\text{-}CO^2K$ : 39.86 %

Si le dosage de potassium donne un résultat un peu faible, il n'est néanmoins pas douteux que le sel obtenu est du fluoracétate de potassium; ce fait est d'ailleurs corroboré par l'action de la chaleur sur le sel ; il se carbonise en laissant un résidu qui, traité par $H^2SO^4$, dégage de l'acide fluorhydrique.

Il faut donc attribuer à l'éther fluorallyléthylique la formule I;

dès lors l'éther bromfluorpropyléthylique a pour formule de constitution :

$$CH^2Br\text{-}CHFl\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$$

L'éther fluorallyléthylique se combine vivement au brome; j'ai effectué la réaction en ajoutant le brome sous forme de dissolution aqueuse tenant $0^{gr},25$ de brome au centimètre cube. La combinaison est immédiate et donne lieu à une élévation notable de température. 6 gr. d'éther ont décoloré $36^{cc}1$ de solution de brome, soit exactement la quantité théorique.

J'ai distillé ensuite sans dessiccation préalable; le thermomètre se fixe immédiatement entre 185° et 195° et l'éther dibromfluorpropyléthylique distille sans trace de décomposition. Une deuxième rectification fournit un produit à point d'ébullition constant de 188°.

Ici encore une fois s'affirme l'influence stabilisante du fluor que j'ai eu l'occasion de signaler à mainte reprise; l'éther éthylique de la dibromhydrine ne peut être distillé sous la pression atmosphérique sans une légère décomposition : la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor entrave ce dédoublement sous l'action de la chaleur.

J'ai vainement tenté d'obtenir l'éther fluorallyléthylique par substitution directe du fluor au brome dans l'éther bromallyléthylique $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$ préparé par le procédé de L. Henry. J'ai chauffé pendant 4 jours à 100°, 120 gr. de cet éther avec 100 gr. de fluorure d'argent sec, puis distillé au bain d'huile. Je n'ai obtenu que 2 cc. de liquide distillant de 70° à 125°, puis le thermomètre s'est élevé à 135° et j'ai récupéré de l'éther bromallyléthylique inaltéré.

J'ai épuisé le sel d'argent par l'éther; en distillant la solution éthérée, je n'ai pu en retirer que le produit initial mis en œuvre, distillant jusqu'à la dernière goutte au-dessous de 137°.

Je n'ai pas été plus heureux en partant de l'éther tribrompropyléthylique $CH^2Br\text{-}CBr^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$, dans lequel j'ai tenté la substitution de l'un des atomes de brome en 2, par l'intervention du mélange fluorurant $SbFl^3$ + brome. Par l'action ultérieure du zinc je devais obtenir l'oxyde d'éthyle-fluorallyle-2.

Mais la réaction du mélange de fluorure d'antimoine et de brome est ici tout à fait irrégulière. J'ai chauffé sous reflux à 140° pendant un jour, puis distillé. Lorsque la température du bain d'huile atteint 160°, il se dégage des torrents d'HFl et surtout d'HBr et le produit charbonne complètement.

Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Gand.

**N° 11. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (2e mémoire. Produit de déshydration du triphényl-1.2.3-propane-diol-1.2) ; par A. ORÉKHOFF.**

(16.12.1918)

Le triphénylpropane-diol (ou benzyl-hydrobenzoïne) a été préparé en faisant réagir le chlorure de benzyl-magnésium sur la benzoïne :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5 + 2\,C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}Mg\text{-}Cl$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

L'acide sulfurique concentré transforme ce glycol en un produit bien cristallisé, fusible à 80-81°, possédant la formule brute $C^{21}H^{18}O$ et donnant une oxime et une phénylhydrazone.

Comme je l'ai déjà signalé dans l'introduction, le produit de déshydratation de notre glycol peut avoir l'une des trois constitutions suivantes :

(I) $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$

(II) $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ $\qquad$ $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO$ (III)

La démonstration de la structure (I) a été faite par les deux voies suivantes :

1° La potasse alcoolique dédouble le produit en diphénylméthane et en acide phénylacétique :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH^2 + HOOC\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

2° En faisant réagir sur le corps en question le chlorure de benzyl-magnésium, on obtient un carbinol tertiaire, identique au produit préparé par l'action du même réactif sur le diphényl-acétate d'éthyle :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}Mg\text{-}Cl \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COOC^2H^5 + 2\,C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}Mg\text{-}Cl \nearrow$$

Il est évident, que seule la formule $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2.C^6H^5$ est compatible avec ces deux faits.

La constitution du produit de déshydratation du triphényfpropanediol se trouve ainsi démontrée.

Il mérite d'être signalé que, lors de la déshydratation, c'est l'hydroxyle secondaire qui a été éliminé. C'est, à notre connaissance, le premier exemple connu, où un glycol secondaire-tertiaire se déshydrate avec élimination de l'oxhydryle secondaire et non tertiaire.

D'autre part, la formation de la triphénylpropanone $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$, montre que le groupement phényle émigre plus facilement que le groupe benzyle.

*Partie expérimentale. Triphényl-1.2.3-propane-diol 1.2.*

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{cases}$$

On introduit dans une solution de chlorure de benzyl-magnésium (préparée avec 36 gr. de Mg et 189 gr. de $C^6H^5CH^2.Cl$), par portions de 3-4 gr., 106 gr. de benzoïne finement pulvérisée. On chauffe 2 h. au B.-M. et on décompose par la glace et HCl. La majeure partie du glycol se dépose sous forme d'une poudre blanche. On essore, on sèche et on fait cristalliser dans le benzène chaud. L'eau mère éthérée donne, après distillation, une deuxième portion de glycol. Celui-ci se présente en longues et très fines aiguilles incolores, fusibles à 159-160°. Facilement soluble dans l'alcool et le benzène à chaud, peu soluble dans la ligroïne, l'éther et l'acétone. Rendement — 142 gr. (= 93 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1572; $CO^2$, 0gr,4787; $H^2O$, 0gr,0957. — Trouvé : C 0/0, 83.05; H, 6.81. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^2$ : C 0/0, 82.89; H, 6.57.

En chauffant 5 gr. de glycol avec 25 cc. d'anhydride acétique, on obtient son dérivé *monoacétylé*. Cristaux durs, prismatiques, peu solubles dans l'alcool et le benzène, facilement soluble dans l'acide acétique chaud. P. F. 176-177°.

*Analyse.* — Subst. 0gr,2103; $CO^2$, 0gr,6128; $H^2O$, 0gr,1173. — Trouvé : C 0/0, 79.47; H, 6.24. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^3$ : C 0/0, 79.76; H, 6.35.

Traité par la potasse alcoolique à 10 0/0, le dérivé acétylé régénère le glycol primitif. P. F. 159-160°.

*Déshydratation du triphényl-1.2.3-propano-diol 1.2 triphényle-1.1.3-propanone :*

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

On introduit peu à peu le glycol finement pulvérisé dans 10 fois

son poids d'acide sulfurique concentré refroidi dans la glace. Le glycol so transforme rapidement en une masse résineuse, verdâtre.

Après 1 heure de repos à température ordinaire, on verse dans de l'eau glacée en triturant bien la masse. Il se dépose une poudre jaune claire qu'on filtre et fait cristalliser dans l'alcool chaud. La cétone se dépose en fines aiguilles incolores, facilement solubles dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique, plus difficilement dans l'alcool froid et la ligroïne. P. F. 80-81°. Rendement 92-93 0/0 de la théorie.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1419; $CO^2$, 0gr,4587; $H^2O$, 0gr,0829. — Trouvé : C 0/0, 88.16 ; H, 6.53. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O$ : C 0/0, 88.11 ; H, 6.29.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,4153 ; dissolvant 15gr.66, abaissement 0°,50. — Trouvé : P. M. 270. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O$ : P. M. 276.

*Dérivés.* — Traitée par l'hydroxylamine en solution alcoolique alcaline, la cétone donne une *oxime*, cristallisée en tables rhombiques. P. F. 134-135°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1437 : $CO^2$, 0gr,4411 ; $H^2O$, 0gr,0814. — Subst. 0gr,2457; N, 10cc,6 à 16° et 731 mm. — Trouvé : C 0/0, 83.72 ; H, 6.34 ; N, 4.90.— Calculé pour $C^{21}H^{19}NO$ : C 0/0, 83.72 ; H, 6.31 ; N, 4.65.

En chauffant la cétone avec de la phénylhydrazine en solution alcoolique, on obtient une *phénylhydrazone* cristallisant dans l'alcool en aiguilles incolores. P. F. 99-100°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,2476; N, 16cc,6 à 16° et 795 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.55. — Calculé pour $C^{27}H^{24}N^2$ : N 0/0, 7.44.

*Dédoublement de la triphényl-1.1.3-propanone par la potasse.*

On chauffe 5 gr. de triphényl-propanone avec 5 gr. de KOH et 20 cc. d'alcool abs. en tube scellé, 3 h. à 125-130°. Le contenu du tube est ensuite dilué avec 100 cc. d'eau, épuisé à l'éther et la solution éthérée agitée avec de la soude caustique à 10 0/0.

a) *Produits de dédoublement neutres.*

La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur $CaCl^2$, l'éther éliminé et le résidu soumis à la distillation. Il passe presque sans résidu à 255-257°. Le produit distillé se prend, par refroidissement dans la glace, en une masse de cristaux, fusibles à 24-26°. Ces propriétés concordent avec celles indiquées dans la littérature pour le diphénylméthane. Pour plus de sûreté, le produit obtenu a été oxydé par le mélange chromique. On a obtenu de la benzophénone, identifiée par son P. F. (47-48°) ainsi que par celui de

son oxime (139-140°). Rendement en diphénylméthane $2^{gr},6$ (=83 0/0 de la théorie).

b) *Produits de dédoublement acides.*

L'extrait alcalin des produits de dédoublement fut acidulé par HCl et épuisé à l'éther. Après l'élimination du dissolvant, on a obtenu un résidu cristallin qui donna par cristallisation dans la ligroïne, de grandes paillettes brillantes, fusibles à 74-75°. Un mélange avec l'acide phénylacétique pur, fondait à la même température.

Rendement en acide phénylacétique $2^{gr},2$ (=91 0/0 de la théorie).

*Action du chlorure de benzyl-magnésium sur la triphénylpropanone. Dibenzyl-benzhydryl-carbinol* :

$(C^6H^5)^2CH-C(OH)(-CH^2-C^6H^5)^2$

On introduit peu à peu 5 gr. de triphénylpropanone dans une solution éthérée de chlorure de benzyl-magnésium, préparée à partir de $1^{gr},2$ de Mg et 7 gr. de $C^6H^5.CH^2.Cl$. La réaction est assez vive ; on la complète en chauffant 2 h. au B.-M. On décompose par la glace et HCl et on élimine l'éther. On obtient une huile épaisse, qui se solidifie aussitôt. Par cristallisation dans la ligroïne, on obtient de gros cristaux rhombiques, fusibles à 92-93° et facilement solubles dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique ; peu solubles dans l'alcool froid et la ligroïne.

*Analyse.* — Subst., $0^{gr},2090$; $CO^2$, $0^{gr},6799$; $H^2O$, $0^{gr},1285$. — Trouvé : C 0/0, 88.72 ; H, 6.88. — Calculé pour $C^{26}H^{26}O$ : C 0/0, 88.88 ; H, 6.88.

En faisant réagir 48 gr. de diphénylacétate d'éthyle sur une solution de chlorure de benzyl-magnésium (19 gr. de Mg et 102 gr. de $C^6H^5CH^2.Cl$) nous avons obtenu un produit cristallisant dans la ligroïne en gros cristaux durs, fusibles à 92-93° et complètement identiques avec le carbinol décrit plus haut. Un mélange des deux fondait à 92-93°. Rendement 65 gr. (=86 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., $0^{gr},2081$ ; $CO^2$, $0^{gr},6777$; $H^2O$, $0^{gr},1275$. — Trouvé : C 0/0, 88.82 ; H, 6.85. — Calculé pour $C^{26}H^{26}O$ : C 0/0, 88.88 ; H, 6.88.

## N° 12. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (3e mémoire. Sur la déshydratation du diphényl-1.3-benzyl-2-propane-diol 1.2) ; par A. ORÉKHOFF.

(16.12.1918)

La préparation du diphényl-1.3-benzyl-2-propane-diol 1.2 (ou

phényl-dibenzyl-glycol) $C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)(CH^2.C^6H^5)^2$ a été réalisée en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur le phénylglycolate de méthyle :

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}COOCH^3 + 2\,C^6H^5CH^2\text{-}Mg\text{-}Cl$$

$$\rightarrow\ C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\ CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}\right.$$

La déshydratation de ce glycol par l'acide sulfurique conc., à froid, m'a donné un produit cristallisé, fusible à 75-76° et donnant facilement une oxime et une phénylhydrazone.

La théorie prévoit pour le glycol en question trois marches possibles pour la déshydratation, avec formation des trois produits ci-dessous :

(I) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$

(II) $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\right)CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ $\qquad$ $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5CH^2\\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\right)C\text{-}C\left\langle\begin{matrix}H\\ O\end{matrix}\right.$ (III)

Le produit I — la dibenzyl-acétophénone — a déjà été préparé par Nef (1) ; par une comparaison directe, j'ai pu me rendre compte qu'il est différent du produit de déshydratation de mon glycol. Il ne restait donc que le choix entre les formules II et III.

La preuve de la constitution a été faite par une voie qui m'avait déjà rendu service lors de l'étude du triphénylpropanediol : j'ai fait réagir sur le produit en question, le chlorure de benzylmagnésium. Les deux produits ci-dessus devraient donner respectivement les alcools suivants :

(II) $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\right)CH\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\ CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}\right.$

(III) $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\text{-}CH^2\\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\right)C\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$

Or, le premier de ces deux carbinols devait être identique avec le produit résultant de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'α-phénylhydrocinnamate de méthyle :

$$\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\right)CH\text{-}COOCH^3 + 2\,C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}MgCl$$

$$\rightarrow\ \left(\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\text{-}CH^2\end{matrix}\right)CH\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}C^6H^5\\ CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}\right.$$

(1) Nef, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 310, p. 322.

L'expérience m'a montré que les deux carbinols tertiaires, obtenus par les deux voies indiquées, sont complètement identiques.

Nous pouvons en conclure que le produit de déshydratation du glycol étudié possède la formule cétonique :

Dans ce cas, comme dans celui du triphénylpropanediol, il y a en élimination de l'oxhydryle *secondaire* et migration d'un groupe benzyle.

Des cas de migration d'un groupe benzyle n'ont, jusqu'à présent, pas été décrits.

Cette marche de la déshydratation montre qu'un oxhydryle au voisinage de deux groupes $-CH^2.C^6H^5$ est moins stable que celui placé près d'un seul groupe $-C^6H^5$.

*Partie expérimentale* (en collaboration avec M. J. Zive) (1)

*Diphényl-2.3-benzyl-2-propanediol 1.2*

$C^6H^5-CH(OH)-C(OH)(CH^2-C^6H^5)^2$

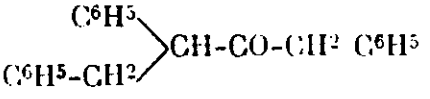
On laisse couler une solution éthérée de 16gr,6 de phénylglycolate de méthyle dans une solution de $C^6H^5CH^2.MgCl$, préparée avec 12 gr. de Mg et 63gr,5 de $C^6H^5.CH^2Cl$, on chauffe 2 h. au B.-M. et on décompose de la manière usuelle. L'éther abandonne une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation dans la ligroïne chaude. Gros cristaux incolores. P. F. 110-111°. Rendement 26 gr. (81 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1712 ; $CO^2$, 0gr,5221 ; $H^2O$, 0gr,1034. — Trouvé : C 0/0, 83.17 ; H, 6.76. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$ : C 0/0, 83.01 ; H, 6.91.

Chauffé avec un excès d'anhydride acétique, le glycol donne un dérivé mono-acétylé fusible à 125-126°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1537 ; $CO^2$, 0gr,4511 ; $H^2O$, 0gr,0919. — Trouvé : C 0/0, 80.61 ; H, 6.69. — Calculé pour $C^{24}H^{24}O^3$ : C 0/0, 80.00 ; H, 6.66.

*Déshydratation du glycol. Triphényl-1.2.4-butanone 3* :



On introduit peu à peu 20 gr. de glycol pulvérisé dans 100 cc.

(1) Pour plus de détails voir la Thèse de M. J. Zive « Sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols », Grenoble 1917.

d'$H^2SO^4$ pur et concentré, maintenu à 0°, on laisse reposer une heure, on verse sur la glace et on reprend par l'éther. Après distillation de l'éther, on obtient une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles incolores, fusibles à 75-76°. Rendement 15 gr. (=80 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1451 ; $CO^2$, 0gr,4687; $H^2O$, 0gr,0886. — Trouvé : C 0/0, 88.09 ; H, 6.83. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O$ : C 0/0, 88.00 ; H, 6.66.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,4961 ; benzène 10gr,32; abaissement 0°,80. — Trouvé : P. M. = 306. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O$ : P. M. = 300.

*La phénylhydrazone* s'obtient en traitant la cétone par la phénylhydrazine en solution alcoolique. Aiguilles fusibles à 126-127°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1532 ; $CO^2$, 0gr,4806 ; $H^2O$, 0gr,0892. — Trouvé : C 0/0, 86.06 ; H, 6.55. — Calculé pour $C^{28}H^{26}N^2$ : C 0/0, 86.15 ; H, 6.66.

L'*oxime*, obtenue par action de l'hydroxylamine en solution alcoolique, fond à 77-78°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,2697 ; N, 11cc,0 à 21° et sous 739 mm. — Trouvé : N 0/0, 4.60. — Calculé pour $C^{22}H^{21}NO$ : N 0/0, 4.44.

*Action du chlorure de benzylmagnésium sur la triphénylbutanone*
*Triphényl-1.2.4-benzyl-3-butanol 3* :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}C(OH)(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$$

On introduit peu à peu une solution éthérée de 3 gr. de cétone, dans une solution de $C^6H^5CH^2MgCl$, préparée avec 0gr,7 de Mg et 3gr,8 de $C^6H^5CH^2Cl$. Après un chauffage de 2 h. et le traitement habituel, on obtient un produit qui cristallise dans la ligroïne chaude en fines aiguilles, fusibles à 122-123°. Rendement : 3gr,6 (=92 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1799 ; $CO^2$, 0gr,5842 ; $H^2O$, 0gr,1153. — Trouvé : C 0/0, 88.56 ; H, 7.17 — Calculé pour $C^{29}H^{28}O$ : C 0/0, 88.77 ; H, 7 14.

*Action du chlorure de benzylmagnésium*
*sur l'α-phényl-hydrocinnamate de méthyle.*

On laisse couler une solution de 1 mol. d'α-phényl-hydrocinnamate de méthyle dans une solution de 3 mol. de $C^6H^5CH^2.Mg.Cl$. Après le traitement usuel, on obtient un produit qui cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 122-123°. Un mélange de ce

corps avec le triphényl-1.2.4-benzyl-3-butanol 3, décrit plus haut, fond également à 122-123°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,2051; $CO^2$, 0gr,6686; $H^2O$, 0gr,1335. — Trouvé : C 0/0, 88.77; H, 7.27. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O$ : C 0/0, 88.77; H, 7.14.

## N° 13. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (4e mémoire. Produit de déshydratation d'un dérivé méthoxylé du triphénylglycol) (migration phénylique) ; par A. ORÉKHOFF.

(16.12.1918)

Dans l'un des mémoires précédents, j'ai montré que le triphénylglycol se déshydrate sans changement de la structure du squelette carboné, en donnant la triphényléthanone :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Il m'a paru intéressant d'étudier l'influence que pourrait exercer l'introduction de groupes substituants dans les noyaux benzéniques. Dans le présent travail, j'expose les résultats obtenus avec le di-*p*-méthoxy-triphénylglycol :

$$\begin{array}{l} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ \qquad\qquad\quad \rangle C(OH)\text{-}CH(OH) \\ C^6H^5 \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad C^6H^4\text{-}OCH^3 \end{array}$$

dont j'ai réalisé la synthèse, en faisant réagir $C^6H^5MgBr$, sur la *p*-anisoïne :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 + C^6H^5MgBr$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ \qquad\qquad\quad \rangle C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 \\ C^6H^5 \end{array}$$

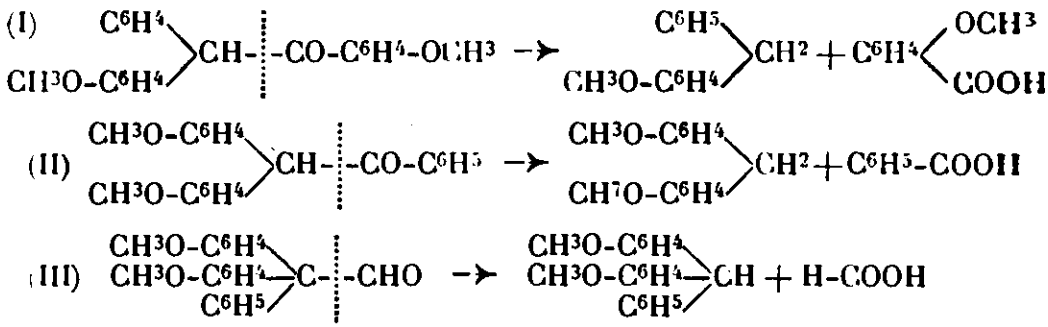
La déshydratation du glycol par $H^2SO^4$ à 30 0/0 a donné un produit cristallisé, fusible à 88-89° et donnant facilement une oxime et une semicarbazone.

Comme je l'ai montré dans mon mémoire théorique (1), la théorie prévoit pour ce corps les trois constitutions formulées ci-dessous.

Pour élucider la nature du produit obtenu, je l'ai soumis à l'action de la potasse alcoolique, espérant le dédoubler en produits plus simples. En se basant sur les analogies connues, on pouvait

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 25, p. 9.

s'attendre pour chacuns des trois produits possibles, aux dédoublements suivants :



L'expérience m'a montré que le produit de déshydratation subit par la potasse une décomposition, avec formation d'un produit $C^{21}H^{20}O^{2}$, fusible à 100-101° d'une part, et d'acide formique d'autre part.

Le produit fusible à 100-101° a pu facilement être identifié avec le di-*p*-anisyl-phényl-méthane, obtenu par Baeyer et Villiger, en condensant l'aldéhyde benzoïque avec l'anisol.

Il en résulte que le dédoublement s'est produit d'après le schéma (III) et que, par conséquent, le produit de déshydratation possède la structure aldéhydique (III).

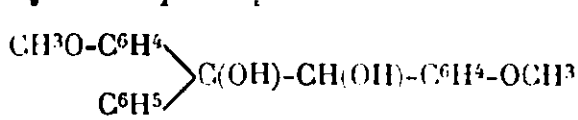
Toutefois, je tiens à remarquer que cette conclusion — bien que très probable — demande à être vérifiée par une autre voie ; on pourrait par exemple chercher à oxyder le produit, pour le transformer en acide correspondant. Quand il s'agit de phénomènes aussi délicats que les transpositions moléculaires, il convient de ne pas se fier aux résultats d'une seule réaction, mais chercher à en confirmer les conclusions par des moyens aussi variés que possible.

Si ces essais confirment notre manière de voir, le résultat de cette étude présenterait un grand intérêt : l'introduction de deux groupes $-O.CH^3$ a complètement modifié le mécanisme de la transposition du triphénylglycol qui se transforme, sans migration, en triphényléthanone.

D'autre part, l'étude plus approfondie de notre aldéhyde serait également fort intéressante, car la classe des aldéhydes triaryl-acétiques n'est presque pas connue.

*Partie expérimentale* (en collaboration avec M. F. Coma-y-Roca)

*Action du bromure de phénylmagnésium sur la p-anisoïne. Phényle-1-di-p-anisyle-1.2-éthanediol 1.2* :



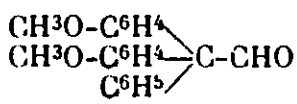
On introduit peu à peu 27 gr. de *p*-anisoïne (1) dans une solution éthérée de $C^6H^5.MgBr$, préparée avec 7gr,2 de Mg et 47 gr. de brombenyène. On chauffe 3 h. au B.-M. et on traite par la glace et HCl. Une partie du glycol formé se dépose sous forme d'une poudre cristalline ; on filtre le produit et on le fait cristalliser dans l'alcool chaud.

La solution éthérée donne, après l'élimination de l'éther, une deuxième fraction de glycol, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient de petites aiguilles incolores, fusibles à 163-164°, peu solubles dans l'alcool et le benzène à froid, presque insolubles dans l'éther et la ligroïne.

Rendement 25-30 gr. (=70-80 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1605; $CO^2$, 0gr,4426; $H^2O$, 0gr,0931 ; subst. 0gr,1642; $CO^2$, 0gr,4548; $H^2O$, 0gr,0924. — Trouvé : C 0/0, 75.21 et 75.54; H, 6.48 et 6.29. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^4$ : C 0/0, 75.42; H, 6.28.

*Déshydratation du glycol. Aldéhyde di-p-anisyl-phénylacétique* :




On chauffe 25 gr. de glycol avec 90 cc. d'$H^2SO^4$ dilué de 550 cc. d'eau à l'ébullition à reflux. Au bout de 20 m. environ, le glycol commence à se ramollir et se transforme en une huile épaisse. Après 2 h. de chauffage, on laisse refroidir et on épuise à l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation une huile épaisse qui, triturée avec de l'alcool froid, cristallise peu à peu. On purifie l'aldéhyde par cristallisation dans l'alcool méthylique et on l'obtient en forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 88-89°. Elle est très soluble dans l'éther et le benzène, moins soluble dans l'alcool méthylique et la ligroïne. Elle réduit à chaud une solution ammoniacale de nitrate d'argent. La liqueur de Fehling, même à l'ébullition, n'a aucune action sur elle, $H^2SO^4$ conc. dissout l'aldéhyde avec une coloration rouge très intense.

Rendement en produit pur, 7-10 gr.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1970; $CO^2$, 0gr,5741; $H^2O$, 0gr,1092. — Trouvé : C 0/0, 79.48; H, 6.20. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^3$ : C 0/0, 79.51; H, 6.02.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,3251 ; benzène 13gr,35; abaissement —0°,38. — Trouvé : P. M. = 327. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^3$ : P. M. = 332.

(1) Pour la préparation de la *p*-anisoïne voir Bösler, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 326.

L'*oxime* préparée par l'action de l'hydroxylamine en solution alcoolique légèrement alcaline, cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles fusibles à 132-133°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1205; $CO^2$, 0gr,3359; $H^2O$, 0gr,0664; subst., 0gr,2595; azote, 9cc,2 à 22° et sous 727 mm. — Trouvé : C 0/0, 76.02; H, 6.16; N, 3.92. — Calculé pour $C^{23}H^{21}NO^3$ : C 0/0, 76.08; H, 6.05; N, 4.03.

La *semicarbazone* préparée de la manière usuelle cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles incolores, fusibles à 186-187°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1187; $CO^2$, 0gr,3084; $H^2O$, 0gr,0616; subst., 0gr,1203; azote, 11cc,8 à 23° et sous 727 mm. — Trouvé : C 0/0, 70.86; H, 6.09; N, 10.82. — Calculé pour $C^{23}H^{23}N^3O^3$ : C 0/0, 70.95; H, 5.91; N, 10.79.

*Dédoublement de l'aldéhyde par la potasse alcoolique.*

On chauffe 1gr,5 d'aldéhyde avec une solution de 3 gr. de KOH dans 20 cc. d'alcool, pendant 12 h. au B.-M., on verse dans l'eau et on reprend par l'éther. La solution éthérée donne par évaporation une masse cristalline qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique. On obtient de fines aiguilles incolores fusibles à 100-101°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1804; $CO^2$, 0gr,5178; $H^2O$, 0gr,1083. — Trouvé : C 0/0, 82.82; H, 6.71. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^2$ : C 0/0, 82.89; H, 6.57.

Un mélange de ce produit avec le di-*p*-anisyl-phénylméthane, préparé d'après les indications de Feuerstein et Lipp (1), fond également à 100-101°.

## N° 14. — Un nouveau réactif des bases et des acides; par M. Marc CHAUVIERRE.

(27.12.1918).

Travaillant à Arcachou dans le Laboratoire de chimie Biologique de M. le Dr Llaguet, pharmacien major, j'ai eu souvent l'occasion de me servir d'un réactif des bases et des acides d'une extrême sensibilité.

Ce réactif, à l'encontre de ceux que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires, n'est pas une matière colorante bien définie, comme celle du tournesol ou la phtaléine du phénol. C'est tout simplement une décoction de betterave rouge.

Il suffit, pour préparer ce réactif, de faire bouillir des morceaux de betterave avec de l'eau, et de filtrer ensuite. On obtient ainsi une liqueur d'un beau rouge violet, très opalescente. Une goutte de potasse donne à ce liquide une couleur jaune foncée : on possède

(1) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3253.

alors un réactif des acides d'une extrême sensibilité. Non seulement les acides minéraux dilués colorent en rouge violacé le liquide, mais les acides organiques les plus faibles, comme l'acide tartrique ou l'acide oxalique dilué, suffisent à lui rendre sa couleur primitive.

Pour donner un exemple de la sensibilité de ce réactif, je citerai les faits suivants, que j'ai constatés dans des expériences : une solution de 1 gr. d'acide borique dans un litre d'eau rougit très nettement le réactif, décoloré par de la chaux.

On a intérêt, lorsque l'on veut déceler des acides laibles, à décolorer la solution primitive par une base faible, une quantité juste suffisante. Enfin, avec une solution au 1/10000 d'acide sulfurique, la réaction est encore perceptible, avec un peu d'attention.

L'emploi de ce réactif dont la préparation est très simple, est donc à recommander chaque fois que l'on veut déceler la présence d'un acide faible, principalement d'un acide organique.

Il est infiniment plus sensible à ce sujet que la teinture de tournesol, et même que la phtaléine du phénol ; mais, on ne peut pas s'en servir sous forme de papier réactif. la matière colorante ne se fixant pas sur le papier.

D'ailleurs, il ressort nettement des expériences que j'ai faites, que ce réactif n'est pas une solution vraie, mais au contraire un hydrosol colloïdal. Le colloïde semblerait appartenir aux suspensoïdes, quoiqu'il ne précipite pas par l'addition d'un électrolyte. C'est à cet état que ce réactif doit la propriété de paraître, malgré toutes les filtrations possibles, trouble et opalescent, lorsqu'on l'examine par transparence.

J'ajouterai que c'est en faisant une analyse d'urine colorée en rouge violet que M. Llaguet remarqua le premier les propriétés colorimétriques d'une solution de jus de betterave.

Depuis, j'ai souvent eu l'occasion d'en constater l'extrême sensibilité.

## N° 15. — Recherches sur le fulminate de mercure et quelques-unes de ses impuretés ; par MM. Paul NICOLARDOT et Jean BODDET.

(15.1.1919)

L'hyposulfite d'ammonium et l'hyposulfite de sodium sont deux bons dissolvants du fulminate de mercure ; on peut donc songer à les utiliser pour rechercher les impuretés du fulminate à la condition toutefois que ces impuretés n'entrent pas aussi en dissolution.

Nous avons par suite essayé méthodiquement l'action d'une solution à 50 gr. par litre d'hyposulfite d'ammonium ou de sodium sur les diverses impuretés que peut renfermer le fulminate.

L'action d'une solution aqueuse de cyanure de potassium dont l'emploi a été recommandé par quelques auteurs a été étudiée parallèlement (1).

Les essais ont été exécutés à froid sur les impuretés comme nous l'avions fait sur le fulminate et en versant la solution du réactif sur le composé de mercure solide.

| | Solution $S^2O^3(NH^4)^2$ ou $S^2O^3Na^2$ (50 g/L). | Solution CNK (50 g/L). |
|---|---|---|
| Fulminate de mercure pur. | Dissolution rapide et complète. | Dissolution rapide et complète. |
| Nitrate mercurique. | Production d'un mélange d'oxyde et de sulfure de mercure. | Dissolution complète. |
| Nitrate mercureux. | Production de sulfure de mercure. | Formation d'un précipité blanc qui se dissout en grande partie dans l'excès du réactif. |
| Oxalate mercurique. | Production d'un mélange de sulfure et d'oxyde de mercure. | Dissolution complète. |
| Oxalate mercureux. | Production de sulfure de mercure. | Production d'un précipité gris. |
| Mercure métallique. | Le mercure n'est pas du tout attaqué. | Le mercure est attaqué, mais avec une extrême lenteur; ce n'est qu'après 24 heures que l'on constate la présence du mercure dans la solution. |

La conclusion de ces essais est que pour étudier la pureté d'un fulminate, l'hyposulfite est supérieur au cyanure, les sels de mercure autres que le fulminate sont transformés par l'hyposulfite en composés insolubles tandis que, sous l'action du cyanure, ils passent en grande partie dans la solution et peuvent être comptés comme fulminate, quand on dose le mercure par électrolyse.

(1) *Bull. Soc. chim.*, Procès-verbal de la séance du 8 mars 1918.

Les résultats ci-dessous des essais effectués sur des fulminates industriels provenant de diverses usines montrent cette différence. Ils ont porté sur 2 gr. de fulminate qui ont été traités par 100 cc. de la solution à 50 gr. par litre.

| Numéro de l'échantillon. | Insoluble dans l'hyposulfite. | Insoluble dans le cyanure. |
|---|---|---|
| 1 | 0,5 % | 0,3 % |
| 2 | 0,95 | 0,7 |
| 3 | 0,15 | 0,15 |
| 4 | 2,3 | 1,55 |

Ces résultats montrent que le taux des impuretés peut être très élevé, beaucoup plus que ne l'ont affirmé certains auteurs. Dans un cas, il est même plus élevé que celui des impuretés renfermées dans les fulminates préparés par nous intentionnellement dans de très mauvaises conditions.

Ces essais permettent en outre de recommander, comme contrôle des résultats d'analyse du fulminate, la méthode volumétrique de Brownsdon (1); ce chimiste dose le fulminate réel contenu en dissolvant le produit dans un excès d'une solution d'hyposulfite de sodium et en titrant avec de l'acide sulfurique demi-normal, la soude mise en liberté.

M. G. S. Heaven (2) a récemment perfectionné la méthode en effectuant la dissolution en présence d'acide borique; dans ces conditions, la réaction n'est plus réversible et le titrage peut être effectué sans que la comparaison avec un témoin au fulminate pur soit nécessaire.

*Utilisation de l'hyposulfite de sodium pour le traitement des résidus de fabrication de fulminate.* — La propriété que possède l'hyposulfite de sodium de dissoudre le fulminate de mercure, nous a permis d'établir un procédé simple et peu coûteux de traitement des résidus de fulminaterie. Ces résidus contiennent une forte proportion (70 0/0 environ) de fulminate qu'il est dangereux d'extraire par le cyanure ou par distillation et cela pour des raisons différentes.

Le principe du traitement est le suivant :

Extraire au moyen d'une solution d'hyposulfite, le fulminate contenu dans les résidus; séparer la solution, l'acidifier par un peu d'acide sulfurique et la faire bouillir, la totalité du mercure

(1) *Chem. News*, 1904, t. 89. p. 303.
(2) *Chem. Soc.*; 1918, t. 37, p. 143.

se sépare sous forme de sulfure insoluble que l'on filtre; par distillation avec de la chaux, on récupère le mercure.

On emploie pour l'extraction une solution d'hyposulfite à 150 gr. par litre (20 litres par kg. de résidu). L'opération est effectuée vers 50° dans un appareil capable d'agiter la masse pour favoriser la dissolution, analogue à celui que M. Mayeras a proposé pour l'application de ce procédé. La dissolution se fait d'ailleurs facilement.

---

## EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Sur la tension de la vapeur saturée des corps tétraatomiques; E. ARIÈS** (*C. R.*, t. **166**, p. 802; 5.1918.) — Les 3 corps étudiés, $NH^3$, $C^2H^2$ et $PCl^3$, ont des tensions de vapeur saturée s'accordant pour observer la loi sur les états correspondants.

R. FABRE.

**Sur les tensions de la vapeur saturée des corps pentaatomiques; E. ARIÈS** (*C. R.*. t. **166**, p. 935; 6.1918). — Les corps pentaatomiques étudiés $SnCl^4$, $CHCl^3$, $CH^3F$, ont des tensions de vap. sat. qui satisfont à la loi sur les états correspondants.

R. FABRE.

**Sur l'influence du corroyage sur les propriétés mécaniques de l'acier; G. CHARPY** (*C. R.*, t. **167**, p. 12; 7.1918). — De nombreux cahiers de charges exigent, pour les aciers, un coefficient de corroyage déterminé, égal au rapport de la section primitive du lingot à la section finale de la pièce forgée. Si on est conduit à attribuer au travail à chaud une influence bienfaisante, c'est qu'on ne considère que les essais de traction et de résilience en long, et qu'on a étendu indûment ces conclusions à des produits pour lesquels on demande les essais en travers. La modification des propr. du métal, pour les pièces de forme complexe, subit une loi compliquée, car le travail à chaud crée une hétérotropie accentuée.

R. FABRE.

**Sur l'emploi de la bille Brinell pour l'essai des matériaux de construction; H. LE CHATELIER** et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **166**, p. 840; 5.1918). — Essai permettant de se rendre compte

rapidement de la dureté moyenne des briques refractaires argileuses, des briques de silice, du calcaire, du mortier de ciment, etc. R. FABRE.

**Absorption des radiations ultraviolettes par les dérivés phénylés du méthane**; **MASSOL** et **FAUCON** (*C. R.*, t. **166**, p. 819; 5.1918). — $C^6H^6$ et les dérivés phénylés de $CH^4$ présentent tous une transparence pour les radiations s'étendant depuis le spectre visible jusqu'à $\lambda = 270$ et une absorption sélective pour les radiations plus courtes entre $\lambda = 270$ et $\lambda = 230$. Ils se différencient nettement du naphtalène et de l'anthracène dont les spectres d'absorption présentent des bandes dans les régions à plus grands $\lambda$. Le dér. diphénylé possède la plus grande transparence, qui diminue d'ailleurs quand le P. M. augmente. Cette méthode spectrographique permet de rechercher des traces d'impuretés présentant un spectre de bandes déterminé. C'est ainsi que l'anthracène a pu être décelé comme impureté du triphénylméthane. R. FABRE.

**Sur le sulfate double de soude et d'ammoniaque**; **C. MATIGNON** et **F. MEYER** (*C. R.*, t. **166**, p. 686; 4.1918). — Détermination des chaleurs de form. et de dissol. de $SO^4Na^2.SO^4Am^2.4H^2O$. L'étude de l'équilibre du système ternaire [$H^2O$, $SO^4Na^2$, $SO^4Am^2$], (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 437) permet de préciser les conditions de stabilité de ce sel, et pratiquement on peut obtenir le sel double en évaporant une sol. contenant mol. égales des 2 sels générateurs, entre 20° et 42°. R. FABRE.

**Chaleur de formation des borates de calcium anhydres**; **R. GRIVEAU** (*C. R.*, t. **166**, p. 993; 6.1918). — Les chal. de form. des 4 borates de Ca correspondant aux ac. : $B^4O^7H^2$, $BO^2H$, $B^2O^5H^4$, $BO^3H^3$ sont :

| | Cal |
|---|---|
| $2B^2O^3$ sol. + CaO sol. = $2B^2O^3.CaO$ sol. | + 39,8 |
| $B^2O^3$ sol. + CaO sol. = $B^2O^3.CaO$ sol. | + 30,9 |
| $B^2O^3$ sol. + 2CaO sol. = $B^2O^3.2CaO$ sol. | + 48,5 |
| $B^2O^3$ sol. + 3CaO sol. = $B^2O^3.3CaO$ sol. | + 62,2 |

D'où l'on déduit les conséquences thermiques :

| | Cal |
|---|---|
| $2B^2O^3$ sol. + CaO sol. = $2B^2O^3.CaO$ sol. | + 39,8 |
| $2B^2O^3.CaO$ sol. + CaO sol. = $2(B^2O^3.CaO)$ sol. | + 22,0 |
| $B^2O^3.CaO$ sol. + CaO sol. = $B^2O^3.2CaO$ sol. | + 17,6 |
| $B^2O^3.2CaO$ sol. + CaO sol. = $B^2O^3.3CaO$ sol. | + 13.7 |

Si on ajoute à 2 mol. de $B^2O^3$ des quantités de CaO croissantes, l'énergie de comb. de la mol. de CaO décroît de $39^{cal},8$ à $13^{cal},7$.

R. FABRE.

**Détermination des vitesses de refroidissement nécessaires pour réaliser la trempe des aciers an carbone**; **P. CHEVENARD** (*C. R.*, t. **166**, p. 682; 4.1918). — L'auteur détermine, au moyen d'une série d'aciers très purs, à teneurs en C variant de 0,2 à 0,8 p. 0/0, pour les différentes T de chauffe, les courbes marquant la limite d'apparition de la martensite. Pour cela, il enregistre photographiquement la courbe de dilatation d'un lil d'acier porté au rouge, pendant son refroidissement en atmosphère inerte. On saisit ainsi les moindres transformations. Au point de vue de l'efficacité de la trempe, une vitesse de refroidissement insuffisante peut être compensée par une élévation de T de chauffe, surtout pour les fortes teneurs en C. R. FABRE.

**Les ferrosiliciums inattaquables aux acides**; **C. MATIGNON** (*C. R.*, t. **166**, p. 815; 5.1918). — L'alliage Borchers (Ni, 64,6; Cr, 32,3; Ag, 0,5; Mo = 1,8) ne présente aucun avantage, en ce qui concerne l'action de $NO^3H$ et des ác. organiques sur les ferrosiliciums beaucoup moins coûteux. Ceux-ci sont rendus plus résistants par add. de qqes centièmes de Ni; ils sont tous attaqués par HCl. Le ferrobore ne résiste à l'action d'aucun acide. R. FABRE.

**De l'action de l'oxyde de fer sur la silice**; **H. LE CHATELIER** et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **166**, p. 764; 5.1918). — La pénétration de $Fe^2O^3$ à l'intérieur des briques de $SiO^2$ des fours d'aciéries se fait par ascension capillaire. En chauffant à 1600° pendant 1 heure, la col. due à Fe s'est élevée de 5 mm. Cette pénétration est plus active en milieu réducteur. L'appauvrissement en CaO de la couche superficielle et l'enrichissement des couches supérieures sont produits par une sorte de clairçage. Les silicates de Fe, en remontant par capillarité dans la brique, chassent devant eux les silicoaluminates de Ca préexistant et servant de fondant à la première cuisson. Si par un coup de feu intempestif on dépasse 1700°, la couche superficielle fond, et la couche interne plus basique et plus fusible étant atteinte, la brique perd rapidement la moitié de su hauteur. Une brique de $SiO^2$, imprégnée de $Fe^2O^3$, se trouve en équilibre instable, ce qui nécessite beaucoup de soins pour la conduite de la chauffe. R. FABRE.

**Sur le rôle de l'oxyde de fer et de la chaux employés comme agglomérants dans la fabrication des briques de silice; M. BIED** (*C. R.*, t. 166, p. 776; 5.1918). — Des quantités notables de $Fe^2O^3$ n'abaissent pas sensiblement F. de $SiO^2$, même en présence de CaO. Une brique de F. 1730° contenant 2 0/0 de CaO, éprouve, par add. de 3 0/0 de $Fe^2O^3$, un abaissement de F. de 5°.

R. FABRE.

**Snr la composition des briques de silice provenant des voûtes de four Martin; E. RENGADE** (*C. R.*, t. 166, p. 779; 5.1918). — On sait que le quartz est transf. à haute T en cristobalite, puis en tridymite. Sous l'influence des poussières du four, la constitution chimique de la brique varie et on distingue 4 zones différentes. La cassure de la partie inférieure est gris clair, d'aspect homogène; au-dessus on trouve une zone noire très dure, d'aspect très homogène; la structure devient ensuite hétérogène et le fond est brun clair; le haut de la brique ne subit aucune modification. Les 2 premières zones renferment des quantités souvent élevées de Fe, dont l'état d'oxydation est voisin de $Fe^2O^3$. Celui-ci, qui n'est pas mélangé au constit. silicieux à la partie externe, est aspiré par capillarité entre les cristaux de tridymite de la zone moyenne. CaO chemine de même à l'état de silicate et les régions externes s'appauvrissent. L'aspect gris et noir des 2 premières portions n'est pas en rapport avec la teneur en Fe, mais provient de ce que les cristaux de tridymite de la zone moyenne sont transparents, tandis que la structure confuse de $SiO^2$ dans la zone intérieure rend celle-ci translucide. L'auteur a remarqué aussi (voir les mém. ci-dessus de Le Chatelier et Bogitch, et Bied) que la fusibilité des briques n'est pas modifiée par une forte proport. de $Fe^2O^3$.

R. FABRE.

**Influence du cadmium sur les propriétés des alliages de cuivre et de zinc; L. GUILLET** (*C. R.*, t. 166, p. 735; 5.1918). — Cd n'a d'influence sur les propriétés mécaniques des laitons de 60 à 70 0/0 de Cu que si le pourcentage en cet élément atteint 1 0/0. On constate alors un abaissement notable de la résilience. Cd entre en sol. dans les constit. du laiton si l'alliage n'en renferme pas plus de 1 0/0. Pour une quantité plus élevée, il s'isole, comme Pb, en grains ronds. Les fabrications industrielles ne semblent pas devoir redouter Cd si la teneur des laitons en ce métal ne dépasse pas 1 0/0.

R. FABRE.

**Sur le nitrate neutre de zirconyle; Ed. CHAUVENET** et **M^lle L. NICOLLE** (*C. R.*, t. **166**, p. 781; 5.1918). — Le nitrate neutre de Zr anh. ou hydr. n'a pu être reproduit malgré toutes les précautions prises pendant l'évap. de la sol. (basse T, dans c^t $CO^2$ chargé de vapeurs nitriques), son existence parait donc douteuse. Par ce mode opératoire, on obtient des crist. de $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 2H^2O$, qu'on ne peut déshydrater sans perte de $NO^3H$. Le nitrate neutre de zirconyle anh. n'existe donc pas. Par l'étude des chal. de fix. de *n* mol. $H^2O$ sur l'hydrate, on réalise toutes les comb. hydratées possibles de ce produit. La courbe que l'on peut construire possède un point anguleux corresp. à $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 3,5\,H^2O$, hydrate stable jusqu'à 10°, donnant ensuite le dér. à $2\,H^2O$. L'existence des 2 comb. à $2\,H^2O$ et à $3,5\,H^2O$ est donc seule démontrée.

R. FABRE.

**Sur les nitrates basiques de zirconyle; Ed. CHAUVENET** et **M^lle L. NICOLLE** (*C. R.*, t. **166**, p. 821; 5.1918). — $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 2H^2O$, en sol. $H^2O$, s'hydrolyse, comme le prouvent la mesure de conductibilité des sol. étendues, et la cryoscopie. Il y a scission de la mol. et form. de $\left[Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, ZrO^2, nH^2O\right]$ qui ppte lentement. Si l'on veut déshydrater le bihydrate, à 120°, en atm. azotique, il y a form. de nitrate basique : $\left[Zr<^{O}_{(NO^3)^2}\right]^3$, $ZrO^2, 7H^2O$. Si on opère à l'air, on obtient un nitrate plus basique : $\left[Zr<^{O}_{(NO^3)^2}\right]^2$, $ZrO^2, 7H^2O$. Si on élève T, on obtient à 150° : $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 2ZrO^2, 4H^2O$; à 215° : $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 7ZrO^2, 5H^2O$; à 250° : $Zr<^{O}_{(NO^3)^2}, 10, ZrO^2, 4H^2O$, et déc. complète à $T > 300°$.

R. FABRE.

**Sur les combinaisons du sulfate neutre de zirconyle avec quelques sulfates alcalins K, Na, $NH^4$; Ed. CHAUVENET** et **M^lle H. GUEYLARD** (*C. R.*, t. **167**, p. 24; 7.1918). — Le sulfate neutre de zirconyle fournit des combin. du type $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right]^3$, X ou $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right]^3$, 2X, X étant $ZrO^2$ ou un sulfate alcalin.

R. FABRE.

**Sur la crotonisation de l'aldéhyde éthylique : formation du butanol et de l'hexanol à partir de l'éthanol; P. SABATIER** et **G. GAUDION** (*C. R.*, t. **166**, p. 632; 4.1918). — $CH^3.CHO$, ou de préférence la paraldéhyde, dirigée sur un oxyde catalyseur ($UO^2$), à 360° donne par crotonisation un mélange d'ald. crotonique, d'hexadiénal et de produits plus condensés. L'hydrogénation de ces composés sur Ni réduit, à 170-200°, permet d'obtenir les alc. sat. corresp. On passe ainsi de $C^2H^6O$ aux alc. normaux à 4 et 6 atomes de C. R. FABRE.

**Sur le dédoublement de la glycérine en présence de divers catalyseurs; formation des alcools éthyliques et allylique; P. SABATIER** et **G. GAUDION** (*C. R.*, t. **166**, p. 1033; 6.1918). — *Action de $Al^2O^3$* sur les vapeurs de glycérine à 360°. Il se forme presque exclusivement de l'acroléine, par déshydratation; une partie de celle-ci subit une crotonisation en produits tels que : $CH^2.CH.CH{=}C{=}CH.COH$, ou est détruite en CO et $C^2H^4$. *Action de Cu* à 330°. Il y a déshydrogénation en ald. glycérique :

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH = H^2 + CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CHO$$

celui-ci est déc. :

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CHO = CH^3CH^2OH + CO^2$$

Une partie de l'alc. éthylique est déshydrogénée :

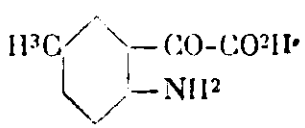
$$CH^3\text{-}CH^2OH = H^2 + CH^3CHO \qquad \text{et} \qquad CH^3CHO = CH^4 + CO$$

En outre la glycérine est partiellement transf. en acroléine, qui, par H en prés. de Cu, fournit de l'ald. propylique, et des alc. allylique et propylique. La form. de $C^2H^6O$ au moyen de l'ald. glycérique rappelle l'action de la levure sur cet ald. *Action de $UO^2$* à 350°; elle est voisine de celle du Cu, mais avec une proport. supérieure d'acroléine et de ses produits de cond., car l'aptitude hydrogénante de $UO^2$ est $<$ que celle de Cu. *Essai d'hydrogénation directe sur Ni des vap. de glycérine*, à 295-310°. On constate un émiettement de la mol., donnant un dégagement de $CH^4$, d'H et d'un peu de $CO^2$ et CO. Le liq. cond. est constitué par $H^2O$ et un peu de glycérine. R. FABRE.

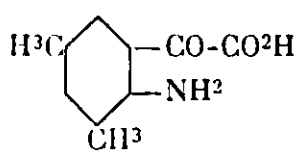
**Sur le bornylénecamphre et sur un nouveau dicamphre, l'isodicamphre; M. GUERBET** (*C. R.*, t. **166**, p. 1049; 6.1918). — Le camphre, mis en présence d'une sol. de méthylate de Na dans $CH^3OH$, se transf. partiellement en camphre mono-

sodé ; il y a simultanément condensation et form. de bornylène camphre $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C=C\\ | \quad\ |\\ CO \quad CH^2\end{matrix}\right\rangle C^8H^{14}$, et surtout d'isodicamphre, $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH-CH\\ | \quad\ |\\ CO \quad CO\end{matrix}\right\rangle C^8H^{14}$. Le premier de ces comp. se produit à 180° et le deuxième, dès 100°. L'*isodicamphre* $C^{20}H^{30}O^2$ est un stéréoisomère de celui obtenu par M. Oddo (*Gazz. chim. ital.*, t. **27** (I), p. 159), crist. rhomboédriques, odeur faible de camphre, insol. $H^2O$, sol. solv. org. F. 196° (alc. à 95°), $\alpha_D^{18} = +64°,54$, sublimé à 200°, se transf. en camphre à 250°. Donne une *monoxime* $C^{20}H^{30}O{=}NOH$, aig. incol. F. 159-160° et une *dioxime* $C^{20}H^{30}\begin{matrix}OH\\ NOH\end{matrix}$, prismes orthorhombiques, moins sol. alc., F. 235°. Par Br, on obtient un *dér. monobromé* $C^{20}H^{29}BrO^2$, aig. incol., F. 161°, et un *dér. dibromé* $C^{20}H^{28}Br^2O^2$, paillettes incol., F. 132°. Ne décolore pas $MnO^4K$, ne donne pas de dér. acétylé, et fournit, par $NO^3H$, de l'ac. camphorique. Ces faits concordent avec la formule de const. adoptée. R. FABRE.

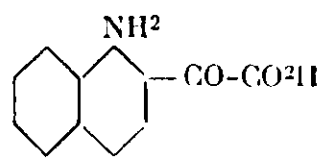
**Sur les acides isatiques; J. MARTINET** (*C. R.*, t. **166**, p. 952; 6.1917). — Les isatines peuvent être considérées comme les lactames des ac. isatiques. Ceux-ci, au point de vue de leur faculté de lactamisation, peuvent être rangés en 3 classes : 1°, ac. non N-substitués; 2° ac. N-substitués par un groupe acylé; 3° ac. N-substitués par un groupe alcoylé, les ac. de la 2° catégorie étant les plus stables, et ceux de la 3° les moins stables. Pour prép. des ac. de la 1re classe, on part des isatines obtenues par le proc. déjà décrit (voir ce *Bull.*), on les dissout dans une sol. titrée de KOH ; la col. vire au jaune, on ajoute à froid la quantité théorique d'HCl. Les ac. pptent et sont desséchés sur $P^2O^5$. *Ac. 5-méthylisatique* (I), jaune pâle, F. 132°, sol. $H^2O$, alc. $C^6H^6$. *Ac. 5.7-diméthylisatique* (II), crist. jaune orangé, peu sol. $H^2O$, éther, sol. alc. F. 215°. *Ac. α-naphtisatique* (III), jaune orangé, sol. alc. et éther, F. 187°. Ces ac. sont sol. en jaune dans les ac. ;



(I).



(II).



(III).

les sels de K et de Ba sont jaune citron; ceux de Pb, jaune orangé; ceux de Cu, rouge et ceux d'Ag, jaune très pâle. R. FABRE.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### SÉANCE DU VENDREDI 28 FÉVRIER 1919

*Présidence de* M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. James M. Bell, Professor of physical chemistry, University of North Carolina à Chapel-Hill, N. C. (U. S. A.).

M. Edward C. Worden, analytical and consulting chemist, Office n° 2, Rector Street, New-York City (U. S. A.).

M. André Boutin, ingénieur-chimiste, Directeur de la Société des produits chimiques de l'Adour, à Bayonne, Basses-Pyrénées.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Charles Langlade, chimiste aux usines Bergougnan à Clermont-Ferrand, présenté par MM. V. Thomas et Marquis.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

*Fabrica de Alumino ferrico de las obras sanitarias de la Nacion*, de A. A. Bado et M. L. Negri.

M. le Président félicite nos collègues E. Tassilly, chef de bataillon d'infanterie territoriale, directeur d'un laboratoire de chimie de guerre, et R. Cambier, médecin-major de 2e classe, nommés chevaliers de la Légion d'honneur au titre militaire.

*Étude des gommes au microscope et au point de vue de la dureté.*

MM. Nicolardot et Coffignier en cherchant à établir une méthode d'analyse des vernis, s'étaient proposés d'identifier les résines employées pour la préparation des vernis, en caractérisant les ré-

sines primitives, les résines pyrogénées et les dépôts laissés par les dissolutions de ces dernières dans les solvants habituels.

La première partie de ce travail, seule, a pu être effectuée jusqu'ici à cause de la rareté des matières premières d'origine sûre. L'action des solutions d'alcalis caustiques sur les résines a déjà été indiquée dans une séance précédente. Les auteurs exposent aujourd'hui les résultats obtenus en examinant au microscope les résines et en mesurant leurs duretés en fonctions du temps.

*Sur les oxydihydrocinchonines α et β et leur rôle dans la production de certains isomères de la cinchonine.*

M. Léger a repris l'étude du composé décrit par Jungfleisch et Léger sous le nom de *β-oxycinchonine*. Il a reconnu que ce composé, comme son isomère α, résulte de la fixation de $H^2O$ sur la double liaison de la cinchonine : c'est une *oxydihydrocinchonine*.

L'action de $SO^4H^2$ à 50 et à 70 0/0 sur ce composé est la même que sur l'isomère α. Les produits obtenus sont les mêmes, à savoir : cinchonigine, cinchoniline, apocinchonine ainsi qu'une certaine quantité de base oxyhydrogénée non attaquée.

Avec l'isomère α, les 3/4 environ du mélange cinchonigine-cinchoniline obtenu sont formés de cinchonigine; avec l'isomère β, ces 3/4 sont représentés par la cinchoniline. Si l'on tient compte que la cinchoniline peut, sous l'influence prolongée de $SO^4H^2$, se transformer en partie en cinchonigine et que cette réaction est réversible, on conclut que la cinchonigine représente l'éther-oxyde interne de l'α-oxydihydrocinchonine et la cinchoniline l'éther-oxyde interne de la β-oxydihydrocinchonine.

L'apocinchonine, qui se forme indifféremment avec l'une ou l'autre des oxyhydrobases, résulte du déplacement de la double liaison de la cinchonine.

La fixation de $H^2O$ sur la double liaison du groupe $CH^2=CH-$ de la cinchonine a pour effet d'introduire dans la molécule de ce corps un cinquième atome de carbone asymétrique, ce qui explique l'existence de deux oxydihydrocinchonines, de deux hydrobromo et de deux hydroiodo dérivés de la cinchonine stéréoisomères.

L'acide bromhydrique donne avec la β-oxydihydrocinchonine les mêmes composés qu'avec l'isomère α : cinchonigine, cinchoniline, apocinchonine, δ-cinchonine ainsi que deux dérivés hydrobromo isomères qui constituent le principal produit de la réaction.

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## N° 16. — Recherche cryoscopique des sels doubles et des sels complexes en solution aqueuse; par MM. E. CORNEC et G. URBAIN.

(20.1.1919).

La méthode cryoscopique appliquée à l'étude des réactions complètes entre solutions aqueuses indique très nettement les composés qui se forment en solution (1). Nous nous sommes proposé de rechercher si la même méthode pouvait donner des résultats dans le cas des réactions limitées; si en particulier elle n'était pas capable d'indiquer les sels doubles susceptibles de se former par le mélange de solutions des sels simples et en équilibre dans les solutions avec ces derniers.

Ce travail a été terminé en 1914, il a fait l'objet d'une note aux *Comptes rendus* (2) et d'une communication sommaire à la *Société Chimique* (3).

Quand on mélange à volumes égaux, par exemple, les solutions de deux sels simples *présentant un ion commun*, on observe en général que la solution résultante présente un abaissement du point de congélation qui est très peu différent de la demi-somme des abaissements des deux solutions initiales.

Dans certains cas, l'abaissement observé s'écarte notablement de l'abaissement calculé; c'est par exemple le cas des couples $KCN-Hg(CN)^2$; $PtCl^4-NaCl$, qui sont susceptibles de donner des « complexes parfaits ou peu éloignés de l'état parfait » (4). Ces faits classiques résultent en particulier des travaux de Raoult et de Rudorff.

Laissant provisoirement de côté le cas des complexes parfaits, nous avons examiné un grand nombre de couples de sels ayant un ion commun et capables de donner des sels doubles. Les abaisse-

(1) E. Cornec, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. 29, p. 490-540, et 8e série, 1913, t. 30, p. 63-163.

(2) *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1118.

(3) Procès-verbaux, *Soc. Chim.*, séance du 10 juillet 1914.

(4) Urbain et Sénéchal. Introduction à la Chimie des Complexes.

ments observés se sont souvent notablement écartés des abaissements calculés. Les écarts ont été particulièrement importants dans le cas de certains sels de cadmium.

Par exemple :

| | | Mélange à volumes égaux : |
|---|---|---|
| Solution de $CdBr^2$..... | abaiss$^t$ = 3°95 | abaiss$^t$ calculé = 4°60 |
| — KBr..... | = 5,26 | observé = 8,35 |
| | | Écart..... 1,25 |
| Solution de $CdI^2$..... | abaiss$^t$ = 4°35 | abaiss$^t$ calculé = 5°13 |
| — NaI..... | = 5,91 | observé = 3,52 |
| | | Écart..... 1,61 |
| Solution de $CdCl^2$..... | abaiss$^t$ = 5°43 | abaiss$^t$ calculé = 6°58 |
| — $NH^4Cl$..... | = 7,71 | observé = 4,80 |
| | | Écart..... 1,78 |

Au contraire, avec des sels tels que IK-INa; NaCl-KCl non susceptibles de donner des sels doubles, on obtient des écarts incomparablement plus faibles :

| | | Mélange à volumes égaux : |
|---|---|---|
| Solution de IK..... | abaiss$^t$ = 5°44 | abaiss$^t$ calculé = 5°67 |
| — INa..... | = 5,91 | observé = 5,62 |
| | | Écart..... 0,05 |
| Solution de NaCl..... | abaiss$^t$ = 5°37 | abaiss$^t$ calculé = 5°27 |
| — KCl..... | = 5,16 | observé = 5,23 |
| | | Écart..... 0,01 |

Il est bien difficile, dans le cas des sels de cadmium, de ne pas admettre la formation de sels doubles lors du mélange des solutions des sels simples. D'autant plus qu'il est possible dans beaucoup de cas de préparer des solutions dont l'abaissement est inférieur à celui que produirait un seul des sels dissous.

Ainsi, en mélangeant un volume d'une solution de $CdI^2$, d'abaissement 4°,37, et deux volumes d'une solution de IK, d'abaissement 5°,44, on obtient une solution dont l'abaissement n'est que de 2°,94, alors que l'abaissement dû uniquement à l'IK qu'elle renferme serait sensiblement de 3°,63.

Est-il possible d'aller plus loin, de fixer la formule des sels doubles qui se forment ainsi en solution ?

Il y a lieu pour celà d'examiner ce qui doit se passer dans le cas des réactions limitées en se basant sur les résultats antérieurement obtenus par l'un de nous pour les réactions complètes, puis de soumettre les déductions au contrôle expérimental.

Pour étudier une réaction complète :

$$mA + nB \rightarrow A^mB^n$$

on prend deux solutions aqueuses : la première du corps A, à la concentration $C_A$, la seconde du corps B, à la concentration $C_B$. On prépare divers mélanges en ajoutant $x$ cc. de la première à $(100-x)$ cc. de la seconde et on détermine les abaissements du point de congélation de ces mélanges.

On porte en abscisses la composition de la solution, définie par $x$, et en ordonnées l'abaissement cryoscopique.

L'expérience a montré que la courbe ainsi obtenue peut être assimilée en première approximation à deux droites *ac* et *bc* (*fig.* 1), dont l'intersection *c* correspond à la fin de la réaction ; en ce point la solution ne renferme ni excès de A ni excès de B.

On a donc :

$$\frac{C_A \cdot x}{C_B(100-x)} = \frac{m}{n}$$

On connaît $C_A$ et $C_B$, $x$ est donné par la courbe, on en déduit le rapport $\frac{m}{n}$ qui caractérise le composé formé.

Ce composé est indiqué à la fois par une *brisure* et par un *minimum* de la courbe cryoscopique.

Dans le cas d'une réaction limitée :

$$mA + nB \rightleftarrows A^mB^n$$

(telle que celle qui a lieu entre un sel halogéné de cadmium et un sel halogéné alcalin), on obtient une courbe parfaitement continue entre *a* et *b*. La brisure a disparu, le sel double qui se forme par le simple mélange des solutions est, tout le long de la courbe, en équilibre avec ses constituants.

Souvent les courbes ne présentent pas de minimum. Quand ce minimum existe il ne caractérise pas le composé $A^mB^n$ car l'expérience montre qu'il se déplace latéralement, lorsque les concentrations $C_A$ et $C_B$ croissent dans le même rapport.

Ainsi dans le cas du couple $CdI^2$-IK :

| | | mol | |
|---|---|---|---|
| Pour | $C_{CdI^2}$ ..... | 0,5 | $\frac{m}{n} = \frac{1}{1,08}$ |
| | $C_{IK}$ ..... | 0,5 | |
| Et pour | $C_{CdI^2}$ ..... | 1,5 | $\frac{m}{n} = \frac{1}{1,78}$ |
| | $C_{IK}$ ..... | 1,5 | |

et dans le cas du couple $CdCl^2$-KCl :

| | | mol | |
|---|---|---|---|
| Pour | $C_{CdCl^2}$ ..... | 1,5 | $\frac{m}{n} = \frac{1}{0,37}$ |
| | $C_{KCl}$ ..... | 1,5 | |
| Et pour | $C_{CdCl^2}$ ..... | 2,2 | $\frac{m}{n} = \frac{1}{0,56}$ |
| | $C_{KCl}$ ..... | 2,2 | |

La brisure disparaissant et le minimum n'indiquant pas le composé formé, il nous a été nécessaire, pour aller plus loin, de nous servir de la notion d'écart cryoscopique.

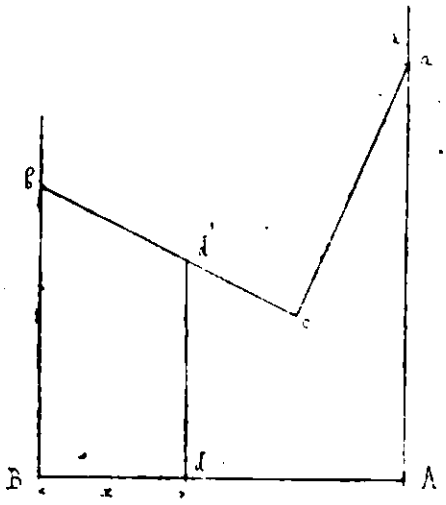



Fig. 1.

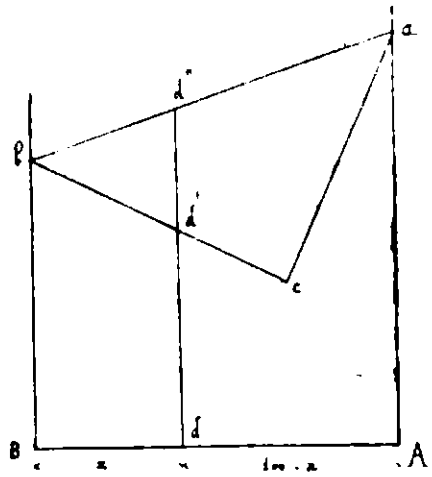



Fig. 2.

Reprenons le cas de la réaction complète. Pour une solution $x$ l'abaissement cryoscopique observé est $d'd$ (*fig.* 2), l'abaissement calculé par la règle des mélanges est $d''d$. L'écart cryoscopique : différence entre l'abaissement calculé et l'abaissement observé, est $d''d'$.

De $b$ vers $c$ l'écart augmente proportionnellement à $x$ jusqu'en $c$. De $a$ vers $c$ il croit proportionnellement à $100-x$.

Considérons, d'autre part, la concentration du composé qui résulte de la réaction de A sur B. Cette concentration est nulle

en B, elle croît ensuite proportionnellement à la quantité du réactif ajouté, c'est-à-dire à $x$, et ceci jusqu'à ce que la réaction soit terminée. De même, à partir de A la concentration de ce composé croît proportionnellement à la quantité du réactif ajouté, qui est ici B, donc proportionnellement à $100-x$.

On voit donc immédiatement que l'écart cryoscopique est tout le long de la courbe proportionnel à la concentration du composé formé.

Il est logique de penser que cette proportionnalité peut encore se retrouver, sinon d'une manière exacte, au moins d'une manière approchée, dans le cas d'une réaction limitée et d'autant plus exactement que la réaction sera moins éloignée d'être complète.

Dans ce cas l'interprétation des courbes cryoscopiques se trouve ramenée à l'interprétation des courbes que l'on obtiendrait en portant la composition en abscisses et la concentration du composé formé en ordonnées.

L'étude de ces courbes est possible si on suppose que la réaction d'équilibre entre le sel double et ses constituants est régie par la loi d'action de masse.

Dans le cas le plus simple $A + B \rightleftarrows AB$, une solution quelconque, faite en mélangeant $x$ cc. de la liqueur A avec $(100-x)$ cc. de la liqueur B, renferme :

| *Avant réaction.* | *Après réaction.* |
|---|---|
| $\frac{xC_A}{1000}$ mol.-gr. de A | $y$ mol.-gr. de AB |
| $\frac{(100-x)C_B}{1000}$ mol.-gr. de B | $\frac{xC_A}{1000} - y$ mol.-gr. de A |
| | $\frac{(100-x)C_B}{1000} - y$ mol.-gr. de B |

la loi d'action de masse donne :

$$\left(\frac{xC_A}{1000} - y\right)\left(\frac{(100-x)C_B}{1000} - y\right) = Ky$$

Pour chaque valeur de K cette équation représente une hyperbole ; toutes ces hyperboles ont le même diamètre conjugué ($dc$) (*fig.* 3) par rapport à l'axe des $x$. Le point $g$ correspondant à la concentration maxima en sel double se déplace sur ce diamètre quand K varie ; la solution correspondante $g'$ est fonction de la

valeur de K, valeur sur laquelle on n'a *a priori* aucune indication.

Dans le cas où les liqueurs considérées sont *équimolécu-*

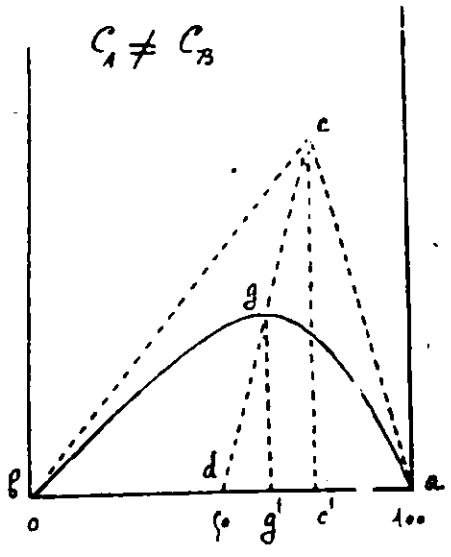



Fig. 3.

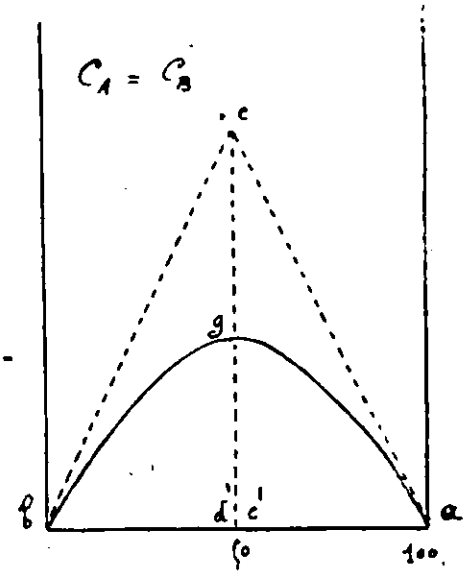



Fig. 4.

*laires* (*fig.* 4) tout se simplifie ; le diamètre *cd* devient perpendiculaire à *ab*. *Dans ce cas, et dans ce cas seulement*, la solution qui renferme le plus de sel double et pour laquelle l'écart cryoscopique sera maximum, est indépendante de K. C'est la solution qui a précisément (abstraction faite de l'eau) la composition du sel double.

Ceci dans le cas où le sel double formé est du type AB. Dans le cas des *solutions équimoléculaires*, le calcul (1) montre que cette propriété subsiste, quel que soit le type du composé formé.

## Conclusion

Dans le cas des réactions complètes on pourra prendre des liqueurs de titre quelconque ; on conservera le mode de représentation particulièrement simple qui a été utilisé (2).

Dans le cas des réactions limitées, on travaillera sur des liqueurs équimoléculaires. On construira la courbe écarts cryoscopiques-composition. Le maximum de cette courbe donnera la composition du sel double.

(1) Urbain, Chauvenet et P. Job, proc.-verb. *Soc. Chim. Phys.*, juin 1913.
(2) E. Cornec, *loc. cit.*

## N° 17. — Etude cryoscopique des couples. Iodure de cadmium. Iodure alcalin; par MM. E. CORNEC et G. URBAIN.

(20.1.1919).

Les abaissements cryoscopiques des mélanges à proportions variables de deux solutions équimoléculaires, l'une d'iodure de cadmium, l'autre d'un iodure alcalin, ont été déterminés.

La composition ($x$) des mélanges est indiquée par le nombre de cc. de la solution d'iodure alcalin mélangés à ($100-x$) cc. de la solution de $CdI^2$.

Les résultats obtenus ont été traduits graphiquement en portant la composition en abscisses et l'écart cryoscopique (différence entre l'abaissement calculé par la règle des mélanges et l'abaissement observé) en ordonnées.

Pour avoir l'écart cryoscopique avec la plus grande précision possible, on a effectué les mesures avec un thermomètre à déversement divisé en 1/100e de degré et pour chaque série on réglait le thermomètre de manière qu'il fût possible de faire toutes les déterminations de cette série sans effectuer de déplacement du zéro. Les solutions étant concentrées, les abaissements étaient souvents tels que le zéro était hors des limites de la graduation. Ce fait n'a pas d'importance car l'écart se calcule simplement d'après les lectures faites sans connaître les abaissements absolus. Néanmoins on a déterminé avec un thermomètre au 1/10 les abaissements réels des sels simples.

Nous avions d'abord opéré avec des liqueurs présentant le même point de congélation (donc non équimoléculaires) dans ces conditions les mesures étaient bien plus faciles et plus précises, mais l'interprétation des courbes nous était impossible. Nous avons ainsi été conduits à établir la théorie indiquée dans le mémoire précédent.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau de la page 141.

### *Couple $CdI^2$-IK.*

Avec les mélanges des solutions $CdI^2$ 1/2 mol.-gr. au litre et IK 1/2 mol.-gr. au litre, on a obtenu des écarts très notables (jusqu'à 33 0/0 de l'abaissement calculé). L'écart est maximum pour la solution $x=66.6$ solution où l'iodure de cadmium et l'iodure de potassium sont dans le rapport moléculaire de 1 à 2.

D'après les considérations précédentes, l'existence en solution

d'un sel double, dans lequel le rapport moléculaire $\frac{CdI^2}{IK}$, est égal à 1/2, est mis en évidence.

Si notre manière de voir est correcte, si les hypothèses faites sont suffisamment approchées, l'écart cryoscopique maximum doit toujours avoir lieu, quelle que soit la concentration commune aux solutions mères, pour $x = 66.6$.

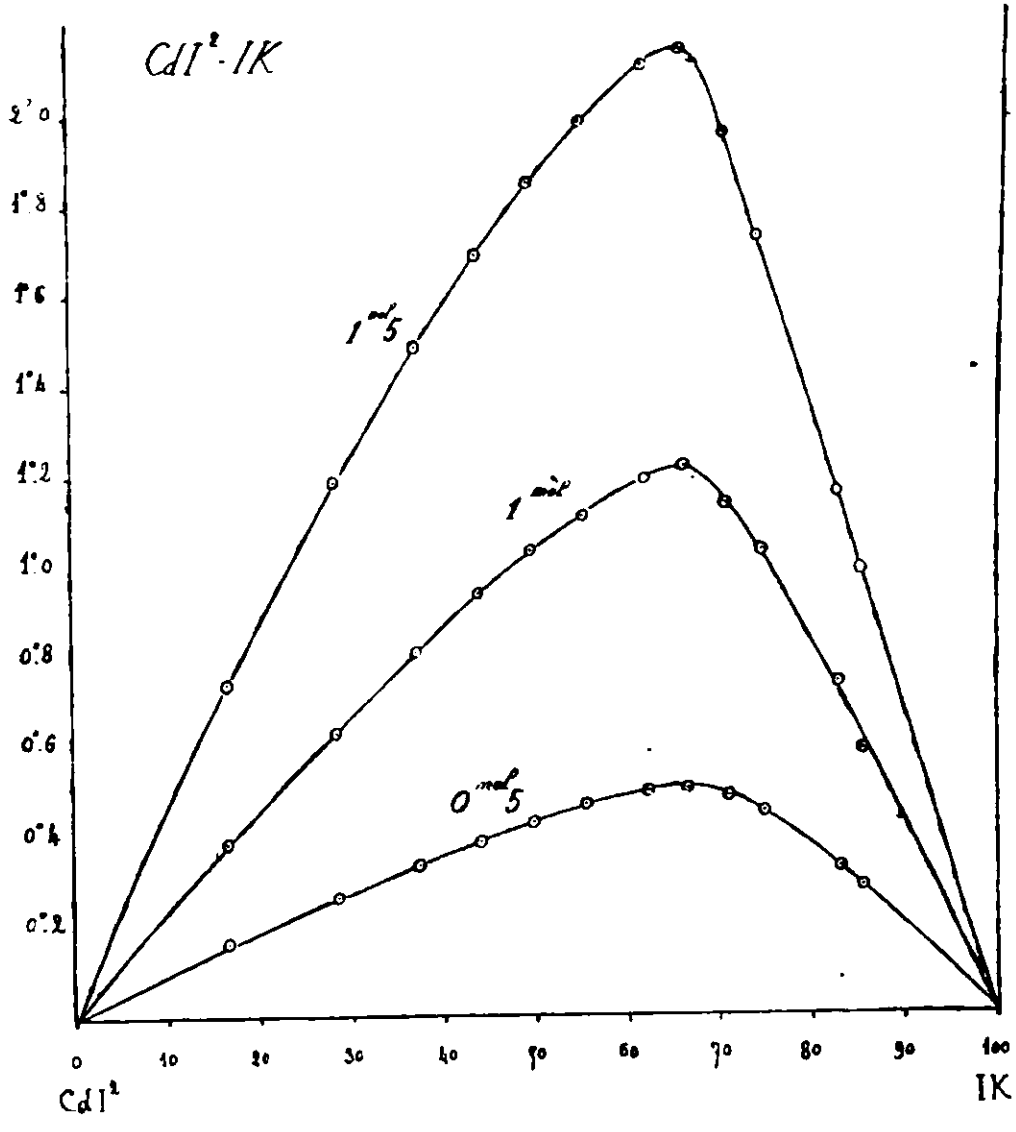



Fig. 1.

Nous avons fait deux autres séries de mesures, l'une pour 1 mol.-gr. au litre, l'autre pour 1.5 mol. Les écarts augmentent avec la concentration ; pour 1.5 ils atteignent 2°,14 (43 0/0 de l'abaissement calculé). La figure 1 montre que le maximum a toujours lieu pour la solution $x = 66.6$, elle caractérise le composé $CdI^2 2IK$.

*Couples $CdI^2$-$NH^4I$ et $CdI^2$-NaI.*

Ces deux couples ont été étudiés pour la même concentration : 1.5 mol. au litre. L'analogie entre les deux couples et avec $CdI^2$-IK (1.5 mol.) est étroite.

Les écarts maxima sont de 2°,33 pour l'ammonium, 2°,14 pour le K, 1°,95 pour le Na, soit respectivement 46, 43, 38 0/0 de l'abaissement calculé.

Les courbes de la figure 2 mettent en évidence les composés $CdI^2 2NH^4I$ et $CdI^2 2NaI$.

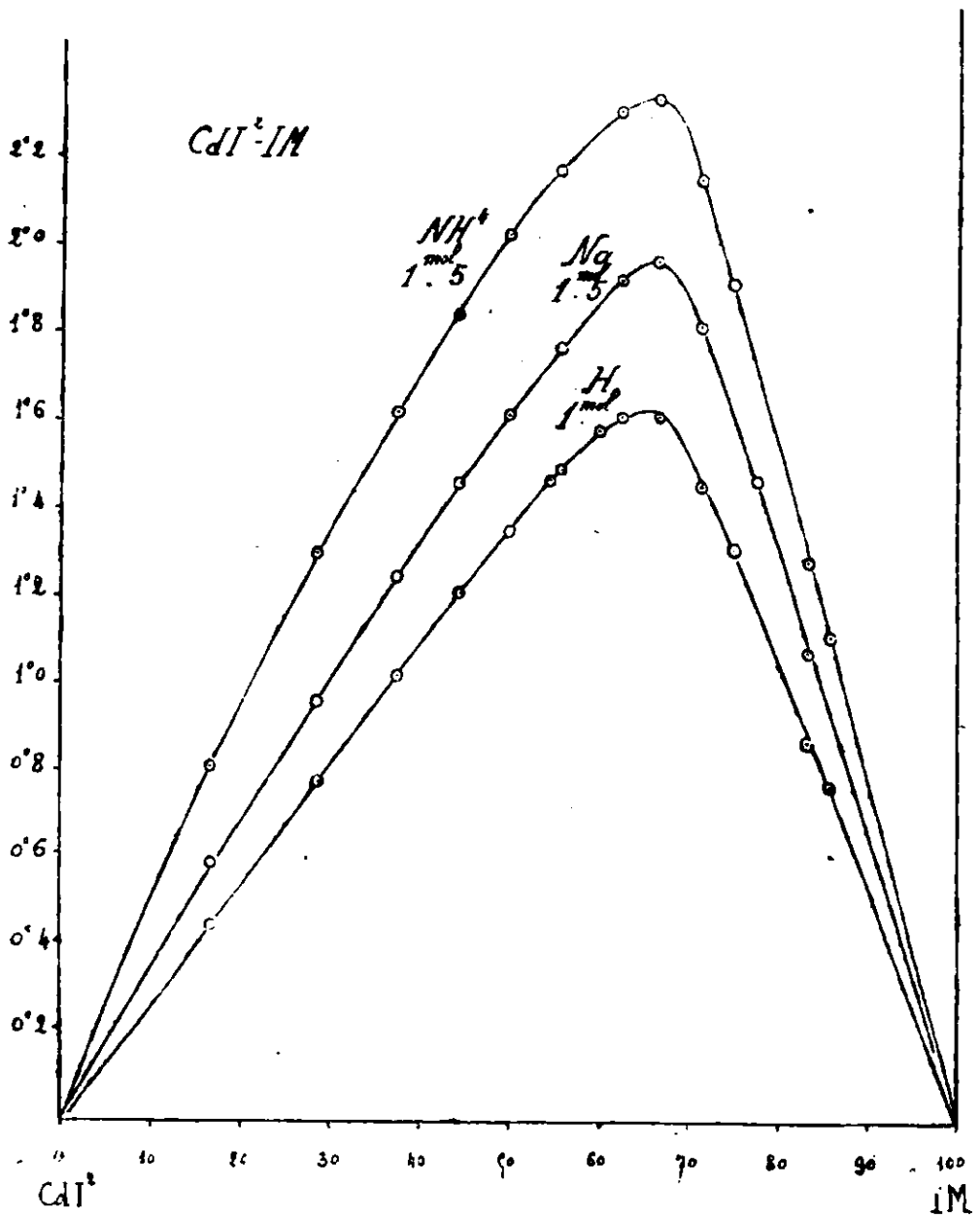



Fig. 2.

*Couple $CdI^2$-HI.*

Les acides correspondants aux sels doubles sont considérés généralement comme présentant une très faible stabilité. En étudiant le couple $CdI^2$-HI nous nous attendions à trouver des écarts particulièrement petits.

L'expérience faite sur des solutions à 1 mol.-gr. au litre, nous a donné au contraire des écarts très notables. L'écart maximum est de 1°,60 (39 0/0 de l'abaissement calculé), dans le cas du K à la même concentration on avait 1°,22, correspondant également à 39 0/0 de l'abaissement calculé.

La courbe (*fig.* 2) caractérise l'acide double $CdI^2 2HI$, acide qui offre en solution une stabilité tout à fait comparable à celle de ses sels alcalins.

En définitive, la cryoscopie nous indique l'existence en solution de l'acide double $CdI^2 2HI$ et de ses sels $CdI^2 2KI$ ; $CdI^2 2NH^4I$ ; $CdI^2 2NaI$ ; et une étroite analogie entre les réactions de formation de tous ces corps du type 1-2.

Il est possible qu'un certain nombre de molécules d'eau fassent partie de ces sels doubles, mais la méthode ne nous donne aucune indication à ce sujet et le problème ne parait pas abordable, au moins tant que l'on travaille en solution aqueuse.

Dans la littérature chimique, on trouve signalés (1) dans le cas du K de l'$NH^4$ et du Na non seulement des sels doubles (en général hydratés) du type 1-2 mais aussi des sels du type 1-1. Si ces composés 1-1 subsistent en solution il est probable, d'après l'aspect de nos courbes, que leur concentration est très faible par rapport à celle des composés 1-2.

Signalons que l'analyse thermique (2) des couples $CdI^2$-IK et $CdI^2$-NaI a indiqué dans le premier cas deux variétés cristallines du composé $CdI^2 2IK$ (non fusibles sans décomposition) et que dans le second on n'a observé qu'un eutectique. L'analogie que nous avons trouvée en solution entre le K et le Na ne se poursuit donc pas en l'absence d'eau. Ce fait suffit à montrer que la cryoscopie et les méthodes analogues ne font pas double emploi avec l'analyse thermique.

L'acide double $CdI^2 2HI$ n'a jamais été signalé; en revanche Dobroserdof (3) indique un composé $CdI^2HI.3H^2O$ décomposable

(1) Pour la nomenclature des sels de Cd voir Traité de Moissan et Wells, *Am. chem. Journ.*, 1901, t. **26**.

(2) H. Brand, *Centr. Min.*, 1912, t. **26**, p. 32.

(3) *Journ. Russe Phys. Chem. Soc.*, 1900, t. **32**, p. 297-300.

*Tableau des écarts cryoscopiques. (Iodure de cadmium. Iodure alcalin.)*

| Composition $x$. | $CdI^2$-IK 0m,5. | $CdI^2$-IK 1 m. | $CdI^2$-IK 1m,5. | $CdI^2$-$NH^4I$ 1m,5. | $CdI^2$-NaI 1m,5. | $CdI^2$-HI 1 m. | IK-INa (1) 1m,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° (IK) |
| 16.7 | 0,160 | 0,385 | 0,740 | 0,810 | 0,590 | 0,445 | 0,008 |
| 28.6 | 0,265 | 0,630 | 1,190 | 1,295 | 0,995 | 0,775 | 0,024 |
| 37.5 | 0,335 | 0,810 | 1,485 | 1,615 | 1,240 | 1,015 | 0,031 |
| 44.4 | 0,385 | 0,940 | 1,690 | 1,835 | 1,145 | 1,205 | 0,044 |
| 50.0 | 0,430 | 1,030 | 1,845 | 2,020 | 1,610 | 1,345 | 0,055 |
| 54.5 | » | » | » | » | » | 1,460 | » |
| 55.5 | 0,465 | 1,105 | 1,980 | 2,165 | 1,760 | 1,480 | 0,041 |
| 60.0 | » | » | » | » | » | 1,575 | » |
| 62.5 | 0,495 | 1,190 | 2,105 | 2,300 | 1,915 | 1,610 | 0,034 |
| 66.7 | » | 1,220 | 2,140 | 2,330 | » | 1,605 | » |
| 71.4 | 0,485 | 1,135 | 1,955 | 2,140 | 1,810 | 1,450 | 0,028 |
| 75.0 | 0,450 | 1,030 | 1,725 | 1,905 | » | 1,305 | » |
| 83.3 | 0,325 | 0,740 | 1,160 | 1,275 | 1,070 | 0,865 | 0,017 |
| 85.7 | 0,285 | 0,590 | 0,990 | 1,105 | » | 0,765 | » |
| 100.0 (IM) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 (INa) |
| Abaissements des sels simples | $CdI^2$ .. 1°07<br>IK .... 1,75 | $CdI^2$ .. 2°43<br>IK .... 3,54 | $CdI^2$ .. 4°37<br>IK .... 5,44 | $CdI^2$ .. 4°37<br>$NH^4I$ .. 5,47 | $CdI^2$ .. 4°35<br>NaI ... 5,91 | $CdI^2$ .. 2°45<br>HI .... 4,99 | IK .... 5°44<br>INa ... 5,91 |

(1) Le couple IK-INa (non formation de sels doubles) figure ici à titre de comparaison.

à l'air. En supposant que ce corps ne soit pas complètement décomposé par l'eau sa concentration en solution est négligeable vis-à-vis de celle de $CdI^2 2HI$.

D'une manière générale, si plusieurs sels doubles coexistent en solution, le plus abondant, celui qui est mis en évidence par la cryoscopie, n'est pas nécessairement celui qui peut être le plus facilement extrait, car l'équilibre hétérogène, où ce composé interviendrait comme phase solide, peut être métastable ou même complètement instable. C'est précisément un des avantages de la méthode cryoscopique de pouvoir révéler de semblables composés.

## N° 18. — Densités des mélanges sulfonitriques (1); par M. Paul PASCAL, avec la collaboration de M. GARNIER.

(8.5.1918)

Il y a une certaine divergence entre les densités de l'acide sulfurique aqueux déterminées par Lunge, Knietsch, Domke, Marshall, etc.

Nous avons repris avec soin ces déterminations par la méthode du flacon équilibré de la poussée de l'air, entre les températures +3° et +35°. Nous trouvons un maximum coïncidant avec celui de Lunge et de Domke, un minimum pour l'acide pur $SO^4H^2$ sensiblement. Les chiffres de Knietsch paraissent complètement erronés dans la région des acides concentrés.

Voici nos résultats expérimentaux :

| Concentration en $SO^4H^2$ 0/0. | Densités par rapport à l'eau à 4°. | | | | $D^4_{15}$ calculé. | Facteur. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90.0 | 1,8327/3° | 1,8198/15° | 1,8035/30° | » | 1,8198 | 1,08 |
| 95.0 | 1,8500/5 | 1,8414/12 | 1,8370/17 | 1,8260/26° | 1,8392 | 1,08 |
| 98.0 | 1,8520/4 | 1,8460/10 | 1,8380/80 | 1,8269/29 | 1,8410 | 1,01 |
| 98.7 | 1,8507/4 | 1,8446/10 | 1,8314/20 | 1,8242/30 | 1,8395 | 1,02 |
| 99.0 | 1,8510/3 | 1,8415/12 | 1,8292/24 | 1,8179/35 | 1,8384 | 1,03 |
| 99.7 | 1,8466/5 | 1,8410/10 | 1,8263/25 | » | 1,8363 | 1,03 |
| 100.0 | 1,8461/5 | 1,8356/15 | 1,8242/26 | » | 1,8356 | 1,04 |
| 100.5 | 1,8578/5 | 1,8494/10 | 1,8429/16 | 1,8250/30 | 1,8440 | 1,30 |

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 231 déposé par M. Pascal à la date du 8 mai 1918 et ouvert dans la séance du 10 janvier 1919.

Sous la rubrique « facteur » nous indiquons le nombre de millièmes dont varie la densité pour une variation de température de 1°.

Pour l'acide nitrique nous avons trouvé, d'accord avec Veley et Mauley un facteur de correction croissant légèrement avec la concentration :

| Concentration en $NO^3H$ 0/0. | Densités lues. | | | $D^t_{15}$ calculé. | Facteur. |
|---|---|---|---|---|---|
| 73.0 | 1,4460/5° | 1,4295/14° | 1,4115/28° | 1,4310 | 1,5 |
| 82.90 | 1,4860/5 | 1,4652/18 | 1,4476/29 | 1,4700 | 1,6 |
| 95.0 | 1,5200/4 | 1,502/15 | 1,4750/30 | 1,5020 | 1,7 |
| 98.70 | 1,5300/4 | 1,5130/15 | 1,4870/30 | 1,5130 | 1,8 |

Enfin, l'étude des mélanges sulfonitriques à différentes températures a donné l'ensemble de chiffres suivants :

| $NO^3H$. | $SO^4H^2$. | $H^2O$. | $NO^2$. | Densités. | | | $D^t_{15}$. | Facteur. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,0 | 98,0 | 0 | 0 | » | » | » | 1,8390 | 1,06 |
| 5,0 | 95,0 | 0 | <0,005 | 1,8617/4° | 1,8446/20° | 1,8339/30° | 1,8500 | 1,07 |
| 8,0 | 92,0 | 0 | » | » | » | » | 1,8600 | » |
| 10,0 | 90,0 | 0 | » | 1,8720/5 | 1,8610/10 | 1,8490/28 | 1,8620 | 1,0 |
| 15,0 | 85,0 | 0 | » | 1,8830/3 | 1,8690/16 | 1,8570/27 | 1,8700 | 1,08 |
| 22,0 | 88,0 | 0 | » | 1,8728,4 | 1,8600/15 | 1,8413/31 | 1,8600 | 1,17 |
| 28,0 | 72,0 | 0 | » | 1,8637/4 | 1,8363/26 | 1,8328/36 | 1,8500 | 1,25 |
| 44,0 | 56,0 | 0 | <0,01 | 1,814/5 | 1,8014/14 | 1,7790/30 | 1,8000 | 1,40 |
| 51,0 | 49,0 | 0 | » | 1,7608/4 | 1,7292/26 | 1,7162/35 | 1,7150 | 1,44 |
| 59,0 | 41,0 | 0 | » | 1,7315/4 | 1,7150/15 | 1,6925/25 | 1,7150 | 1,5 |
| 65,0 | 35,0 | 0 | » | 1,7151/5 | 1,6846/25 | 1,6693/35 | 1,7000 | 1,57 |
| 75,0 | 25,0 | 0 | 0,02 | 1,6723/4 | 1,6551/15 | 1,6313/30 | 1,6550 | 1,58 |
| 80,0 | 19,6 | 0,4 | 0,05 | 1,6350/10 | 1,6280/15 | 1,6037/30 | 1,6280 | 1,62 |
| 89,4 | 8,8 | 1,2 | 0,60 | 1,6167/5 | 1,5984/16 | 1,5666/35 | 1,6000 | 1,67 |
| 93,4 | 4,4 | 1,6 | 0,61 | 1,5670/5 | 1,5530/13 | 1,5280/28 | 1,5500 | 1,70 |

| $NO^3H$. | $SO^4H^2$. | $H^2O$. | $NO^2$. | Densités. | | | | $D^4_{15°}$ | Facteur. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,0 | 7,0 | 86,0 | 0 | 1,1049/5° | 1,1074/10° | 1,0950/25° | 1,090/35° | 1,100 | 0,5 |
| 3,5 | 22,0 | 74,5 | 0 | 1,2056/7 | 1,2001/15 | 1,1963/20 | 1,1860/35 | 1,200 | 0,7 |
| 5,0 | 35,0 | 60,0 | 0 | 1,3090/5 | 1,3018/14 | 1,2930/25 | » | 1,301 | 0,8 |
| 5,0 | 46,0 | 49,0 | 0 | 1,412/4 | 1,394/25 | 1,385/35 | » | 1,402 | 0,87 |
| 7,0 | 58,0 | 35,0 | 0 | 1,5591/5 | 1,5481/16 | 1,5441/20 | 1,5311/33 | 1,5490 | 1,0 |
| 5,0 | 70,0 | 25,0 | 0 | 1,6621/5 | 1,6531/14 | 1,6470/20 | 1,6321/35 | 1,6520 | 1,0 |
| 5,01 | 85,0 | 14,99 | 0 | 1,7654/8 | 1,7491/15 | 1,7416/22 | 1,7342/29 | 1,7490 | 1,05 |
| 4,95 | 90,1 | 4,95 | 0 | 1,8451/5 | 1,8342/14 | 1,8201/30 | » | 1,8350 | 1,0 |
| 10,0 | 47,5 | 42,5 | 0 | 1,4750/5 | 1,4640/16 | 1,460/20 | 1,4501/30 | 1,465 | 1,0 |
| 11,0 | 22,0 | 77,0 | 0 | 1,2691/5 | 1,2618/14 | 1,2570/20 | 1,2451/35 | 1,2670 | 0,8 |
| 12,0 | 30,0 | 68,0 | <0,01 | 1,3299/4 | 1,3200/15 | 1,3155/20 | 1,3020/35 | 1,3200 | 0,9 |
| 15,0 | 40,0 | 45,0 | » | 1,4251/5 | 1,444/13 | 1,4251/32 | » | 1,4420 | 1,0 |
| 15,0 | 57,0 | 28,0 | » | 1,6090/10,5 | 1,6021/14 | 1,5956/20 | 1,5848/30 | 1,6010 | 1,08 |
| 15,0 | 59,0 | 26,0 | » | 1,6418/4 | 1,6300/15 | 1,6182/26 | 1,6084/35 | 1,6300 | 1,09 |
| 15,0 | 70,0 | 15,0 | » | 1,7109/5 | 1,7011/14 | 1,6945/20 | 1,6836/30 | 1,700 | 1,08 |
| 19,0 | 7,0 | 74,0 | » | 1,2090/4 | 1,200/15 | 1,1910/25 | 1,1861/30 | 1,2000 | 0,9 |
| 20,0 | 32,0 | 48,0 | » | 1,442/5 | 1,4010/14 | 1,3948/20 | 1,3898/25 | 1,400 | 1,02 |
| 20,0 | 40,0 | 40,0 | » | 1,4916/4 | 1,4780/11 | 1,4744/20 | 1,4588/35 | 1,480 | 1,05 |
| 20,0 | 44,0 | 36,0 | » | 1,520/5 | 1,5112/13 | 1,5040/20 | 1,4880/25 | 1,509 | 1,1 |
| 20,0 | 53,0 | 27,0 | » | 1,6172/4 | 1,6060/14 | 1,6001/20 | 1,5831/35 | 1,605 | 1,12 |
| 20,0 | 60,0 | 20,0 | » | 1,6632/5 | 1,6521/15 | 1,6480/19 | 1,6386/27 | 1,652 | 1,12 |
| 20,0 | 64,0 | 16,0 | » | 1,7015/2 | 1,6911/14 | 1,6755/28 | » | 1,690 | 1,12 |
| 20,0 | 70,0 | 10,0 | » | 1,7615/5 | 1,7489/16 | 1,7443/20 | 1,7270/35 | 1,750 | 1,15 |
| 27,0 | 10,0 | 63,0 | 0,01 | 1,2655/4 | 1,2550/15 | 1,2435/26 | 1,2360/35 | 1,255 | 0,95 |
| 25,0 | 50,0 | 25,0 | <0,01 | 1,6115/5 | 1,6012/14 | 1,5940/20 | 1,5828/30 | 1,600 | 1,15 |
| 25,0 | 57,0 | 23,0 | » | 1,6721/5 | 1,5590/16 | 1,6528/21 | 1,6360/35 | 1,660 | 1,2 |
| 25,0 | 62,0 | 13,0 | » | 1,7108/6 | 1,700/15 | 1,6892/24 | 1,6821/30 | 1,700 | 1,2 |
| 32,0 | 10,0 | 58,0 | <0,01 | 1,3110/5° | 1,3011/14° | 1,289/25° | 1,2780/35° | 1,300 | 1,1 |
| 30,0 | 30,0 | 40,0 | » | 1,4621/4 | 1,449/16 | 1,4445/20 | 1,4390/34 | 1,450 | 1,1 |
| 30,0 | 53,0 | 17,0 | » | 1,6673/5 | 1,6550/15 | 1,6488/20 | 1,6365/30 | 1,655 | 1,23 |
| 30,0 | 60,0 | 10,0 | » | 1,7287/4 | 1,7150/15 | 1,7013/20 | 1,6875/36 | 1,715 | 1,25 |
| 30,0 | 65,0 | 5,0 | » | 1,8035/5 | 1,7923/14 | 1,7845/20 | 1,7720/30 | 1,791 | 1,25 |
| 36,0 | 19,0 | 45,0 | 0,02 | 1,4121/4 | 1,4022/13 | 1,3945/20 | 1,3780/35 | 1,400 | 1,1 |
| 34,0 | 34,0 | 32,0 | <0,01 | 1,5132/4 | 1,5000/15 | 1,4868/26 | 1,4736/36 | 1,500 | 1,2 |
| 35,0 | 55,0 | 10,0 | » | 1,7210/5 | 1,7090/14 | 1,6950/25 | 1,682/35 | 1,708 | 1,3 |
| 45,0 | 10,0 | 39,9 | 0,1 | 1,3851/6 | 1,3646/24 | 1,3531/34 | » | 1,375 | 1,15 |
| 42,0 | 28,0 | 20,0 | 0,1 | 1,5143/4 | 1,500/15 | 1,4857/26 | 1,4714/31 | 1,500 | 1,3 |
| 43,0 | 43,0 | 13,9 | 0,1 | 1,6953/6 | 1,6044/14 | 1,6707/24 | 1,6556/35 | 1,683 | 1,37 |
| 49,0 | 31,0 | 20,0 | <0,01 | 1,6141/5 | 1,5860/25 | 1,5790/30 | 1,5720/35 | 1,600 | 1,4 |
| 58,0 | 10,0 | 32,0 | 0 | 1,4601/4 | 1,4464/14 | 1,4296/26 | 1,4170/35 | 1,445 | 1,1 |
| 60,0 | 16,0 | 24,0 | 0 | 1,5128/6 | 1,5013/14 | 1,4873/24 | 1,4716/35 | 1,500 | 1,42 |
| 70,0 | 10,0 | 20,0 | 0 | 1,5162/5 | 1,5040/13 | 1,4934/20 | 1,4782/30 | 1,501 | 1,52 |
| 70,0 | 19,0 | 11,0 | 0 | 1,6160/4 | 1,6005/14 | 1,5850/25 | 1,5680/35 | 1,599 | 1,55 |
| 80,0 | 10,0 | 9,91 | 0,09 | 1,5675/6 | 1,5530/15 | 1,5380/24 | 1,5280/30 | 1,553 | 1,61 |

La figure 1 donne le diagramme ternaire de ces densités. On y remarquera un dôme correspondant à une zone de densité maxima, au voisinage de l'acide sulfurique; de plus on pourra constater

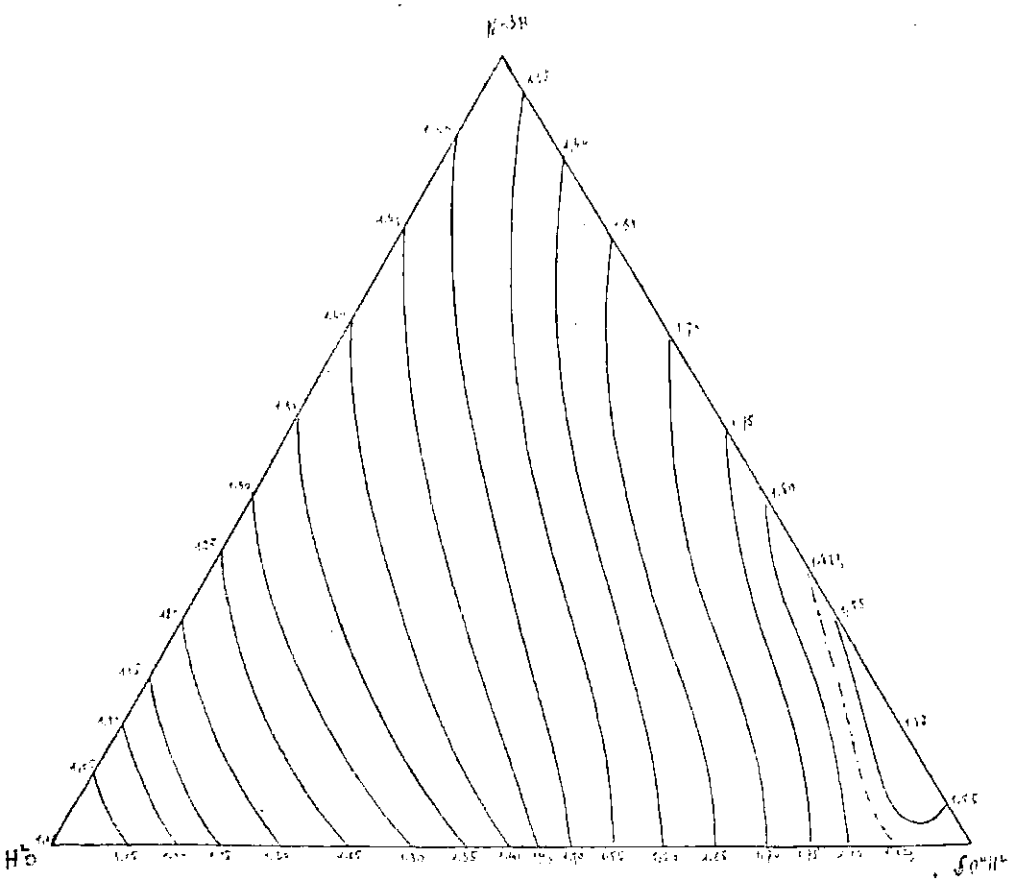


Fig. 1.

Densités des mélanges sulfonitriques.

que dans la zone des mélanges servant à la nitration du coton, la densité est presque uniquement fonction de la teneur en eau. C'est là un fait souvent utilisé dans les laboratoires en vue d'un contrôle rapide des analyses.

## N° 19. — Action du bromure de phénylmagnésium sur les dérivés polyhalogénés de l'éthane; (1) par Fred. SWARTS.

(7.1.1919).

Ce travail a pour origine une tentative d'obtention du fluorstyrolène, que j'espérais pouvoir préparer par l'action du bromure de

(1) Ce travail a été exécuté à l'Université de Gand en 1915, pendant l'occupation allemande et son caractère s'en ressent; plus d'une fois je me suis vu arrêté dans mes recherches par l'impossibilité de préparer certains produits en

phénylmagnésium sur le difluordibrométhane 1.1.1.2. Je comptais obtenir ainsi le difluorbrométhylbenzène, lequel traité par la potasse alcoolique m'eût donné le difluorstyrolène. Mais au lieu du corps dont j'escomptais la formation, j'obtins du difluoréthylène et du brombenzène.

L'organomagnésien agissait donc comme réducteur, enlevant 2 atomes de brome à l'éthane difluordibromé.

On connait déjà des exemples de réduction par les organomagnésiens : je signalerai notamment l'observation faite par M. Grignard dans l'action du chloral sur le bromure d'éthylmagnésium mais je n'ai pas trouvé dans la littérature, compulsée jusqu'en Août 1914, d'exemples de déshalogénisation analogues à celui que j'avais constaté.

Aussi m'a-t-il paru intéressant d'étendre l'étude de cette réaction à d'autres dérivés polyhalogénés de l'éthane.

J'ai soumis à l'action du bromure de phénylmagnésium le tétrabrométhane symétrique, le dibromdifluoréthane symétrique 1.1.2.2 et son isomère 1.1.1 2, le tribrométhane 1.1.2, le difluorbrométhane 1.1.2 et le dibromfluoréthane 1.1.2, l'ioditluoréthane 1.1.2, le tétrachlorure d'acétylène et le dichlordifluoréthane 1.1.2.2.

Dans toutes les expériences j'ai fait réagir une molécule d'organomagnésien sur une molécule d'éthane polyhalogéné.

La réaction est toujours complexe et donne naissance à plusieurs composés différents, en proportions inégales.

La réaction principale pour les dérivés bromés de l'éthane consiste en une soustraction de 2 atomes d'halogène avec production d'un dérivé éthylénique d'une part, de brombenzène d'autre part. L'éthane polyhalogéné réagit donc sur l'organomagnésien comme vis-à-vis du zinc.

Lorsque l'un des atomes de carbone porte à la fois du fluor et du brome, c'est ce dernier qui est enlevé; l'analogie d'action de l'organomagnésien et du zinc se retrouve encore ici (2). Quand il y a soustraction simultanée d'un atome de brome (ou d'iode) et d'un atome de fluor, comme c'est le cas pour l'iodo-difluoréthane et le

quantité suffisante. C'est la raison pour laquelle quelques-unes des réactions que je décris n'ont pu être étudiées que d'une manière incomplète. Il en est d'autres à l'étude desquelles j'ai dû complètement renoncer.

Aujourd'hui nos laboratoires sont complètement désorganisés par les tristes individus qui sont venus de l'étranger se repaître de nos dépouilles et d'ici longtemps nous n'y pourrons reprendre nos travaux. C'est la raison pour laquelle je livre à la publicité les résultats que j'ai obtenus, me réservant de les compléter plus tard.

(2) Voir F. Swarts. Sur quelques dérivés fluobromés en $C^2$.

difluordibrométhane symétrique, c'est le fluor qui se fixe sur le magnésium, le brome ou l'iode sur le phényle; suivant le schéma :

$$FlCX^2\text{-}CX'^2Br + C^6H^5\text{-}MgBr = CX^2{=}CX'^2 + C^6H^5Br + Fl\text{-}Mg\text{-}Br$$

Telle est au moins la réaction de loin prédominante; la formation du fluorbenzène, lorsqu'elle s'observe, est toujours minime.

Les dérivés chlorés se comportent autrement; ils subissent une soustraction d'une molécule d'hydracide qui réagit sur l'organomagnésien avec production de benzène. La réaction est analogue à celle que provoque l'action de la potasse ; de même que celle-ci, le bromure de phénylmagnésium transforme le tétrachlorure d'acétylène en trichloréthylène, le dichlordifluoréthane $CHCl^2\text{-}CHFl^2$ en dichlorfluoréthylène $CCl^2{=}CHFl$.

Je viens de signaler la formation de fluorure de magnésium dans plusieurs des réactions que j'ai étudiées. Au début de mes recherches la formation de ce sel m'avait complètement échappé; c'est la nature des composés organiques que j'obtins qui m'amena à la conclusion que l'atome de fluor devait se fixer sur le magnésium.

C'est qu'en effet, le fluorure de magnésium, malgré son insolubilité presque complète, ne précipite pas dans la solution éthérée. Bien plus, lorsqu'on traite celle-ci par l'eau, $MgFl^2$ se dissout, ou plus exactement passe dans l'eau sous forme colloïdale, et la solution aqueuse ne précipite pas par addition d'ions de calcium, si bien que la recherche de l'ion $Fl'$, conduit à un résultat négatif.

Cette solution aqueuse est opalescente, mais filtrée elle n'abandonne rien sur le filtre. L'addition d'un acide ne produit pas de floculation immédiate ; après un temps plus ou moins long, variant de quelques heures à plusieurs jours, le fluorure de magnésium se sépare en un gel translucide, qui peut être recueilli sur un filtre, mais repasse à l'état de pseudo-solution en présence d'une grande quantité d'eau pure. La concentration de ces solutions colloïdales peut être considérable et atteindre la normalité.

Mais il est plus remarquable que le fluorure de magnésium puisse rester dissous dans l'éther et ce à des concentrations très élevées. Dans une expérience faite sur le dibromdifluoréthane 1.1.2.2, j'ai obtenu une solution qui renfermait 0,52 équivalents grammes, soit $16^{gr},1$, de fluorure de magnésium dissous en présence de 93 grammes de bromure de magnésium dans un solvant organique pesant 350 gr. et renfermant 95 gr. d'éther, le reste étant constitué des divers produits de la réaction et essentiellement de brombenzène. Il est possible que dans la solution éthérée se forme du fluorbromure de magnésium et que ce dernier soit solu-

ble dans l'éther. Je n'ai pu éclaircir ce point jusqu'à présent.

L'étude de ce fluorure de magnésium colloïdal et particulièrement de sa solubilité dans les dissolvants organiques mérite d'être poursuivie. Je n'ai pas été à même de le faire, mais me propose de reprendre ce travail dès que les circonstances me le permettront. J'ai tenu à signaler dès à présent les observations que j'ai pu faire sur cet objet.

A côté de la réaction dominante, consistant en la formation d'un composé éthylénique, il se fait une série de réactions secondaires, dont la plus constante est la production de diphényle. On observe toujours, comme on sait, la formation de diphényle dans la préparation du bromure de phénylmagnésium, mais la quantité de cet hydrocarbure que j'ai obtenue est beaucoup plus considérable que celle qui pourrait se produire dans la préparation de l'organomagnésien. Pour réduire celle-ci dans la mesure possible, j'ai toujours amené le brombenzène goutte à goutte dans le ballon renfermant le magnésium, son introduction prenant de 1 h. 1/2 à 2 heures. J'évitais ainsi la présence d'un excès de brombenzène. Par deux expériences préliminaires, j'ai établi que dans ces conditions, la quantité de diphényle formé ne dépassait pas 0,03 mol. gr. pour une mol. gr. de magnésium mise en œuvre.

La formation du diphényle est essentiellement due à l'un des deux processus suivants :

Ou bien la réduction de l'éthane polyhalogéné, au lieu de se faire par une molécule de bromure de phénylmagnésium, se produit grâce à l'intervention de deux molécules :

$$2\,C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + R(Hal)^2 = R + C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2\,Hal\text{-}Mg\text{-}Br$$

Ou bien c'est le brombenzène qui, formé dans la réaction principale, réagit secondairement sur l'organomagnésien encore présent :

$$C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + RHal^2 = C^6H^5Hal + R + Hal\text{-}Mg\text{-}Br$$
$$C^6H^5Hal + C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br = C^6H^5\text{-}C^6H^5 + Hal\text{-}Mg\text{-}Br$$
$$\overline{2\,C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + RHal^2 = C^6H^5\text{-}C^6H^5 + R + 2\,Hal\text{-}Mg\text{-}Br}$$

L'équation globale est la même dans les deux cas, mais dans le premier, la formation du diphényle est primaire et indépendante de la réaction principale. La détermination de l'ordre de la réaction permettrait d'établir lequel des deux processus provoque la formation du diphényle.

Späth (1) en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le

(1) Späth, *Mon. f. Ch.*, 1913, p. 1991.

brombenzène n'a obtenu du diphényle qu'en portant la température de réaction au-dessus de 140°. Encore la quantité de cet hydrocarbure était-elle peu importante. Après 10 heures de chauffe à 170°, il n'a obtenu que 0,013 mol. gr. de diphényle aux dépens de 0, 1 mol. gr. de brombenzène et d'une quantité équivalente de brombenzène.

Or j'ai toujours opéré à des températures inférieures à 100°, généralement entre 50° et 70°; il faut donc admettre que la formation du diphényle résulte essentiellement de l'action de l'éthane polyhalogéné sur le brombenzène, au moins aux température relativement basses.

J'ajouterai que la production du diphényle est surtout importante dans les réactions lentes; peu considérable lorsque l'action du magnésien est violente, comme c'est le cas pour le tétrabromure d'acétylène, elle devient prépondérante pour le bromure de difluor-éthyle.

Il est encore une autre réaction qui doit donner naissance à du diphényle et c'est la seule qui puisse expliquer la formation de cet hydrocarbure dans le cas du difluordichloréthane et du tétrachlorure d'acétylène.

En réagisssant sur le bromure de phénylmagnésium ces deux éthanes polyhalogénés donnent, comme produit secondaire, un styrolène halogéné. La production de ce dernier ne s'interprète guère que par la formation transitoire d'un dérivé trihalogéné de l'éthylbenzène $C^6H^5.CH.Hal.CH.Hal^2$, que j'ai d'ailleurs pu isoler dans la réaction du difluor-dichloréthane sur le bromure de phénylmagnésium, et qui perd deux atomes d'halogène. Ceux-ci peuvent réagir sur l'organomagnésien pour donner soit du chlorbenzène, soit du diphényle. Comme je n'ai pu constater la formation du premier, la conclusion s'impose que la formation du styrolène halogéné entraîne celle du diphényle.

J'ai observé une réaction analogue dans le cas du dibromdifluoréthane symétrique, laquelle donne naissance à du fluorstyrolène.

Il convient de rencontrer ici une objection : on pourrait émettre l'hypothèse que la formation d'un dérivé halogéné du styrolène résulte de l'action de l'organomagnésien sur l'éthylène polyhalogéné formé dans la réaction primaire. Cette hypothèse n'est guère plausible. En effet l'action du tétrachloréthane sur le bromure de phénylmagnésium donne du trichloréthylène, lequel en réagissant sur le réactif de Grignard devrait donner naissance à du dichlorstyrolène, alors que j'ai obtenu du styrol monochloré.

J'ai d'ailleurs, en vue d'élucider la question pour le cas du difluordibrométhane, fait agir le bromure de phénylmagnésium sur le bromfluoréthylène symétrique. La réaction est difficile et ne se fait pas avec une vitesse appréciable lorsque l'on opère en vase ouvert. Ce n'est qu'en chauffant pendant plusieurs jours à 130°, en tubes scellés, que j'ai pu réaliser une transformation, d'ailleurs fort incomplète. Elle donne naissance, non à du fluorstyrolène, mais à du styrolène monobromé; de plus il se fait en même temps de l'acétylène.

De tout ceci ressort que la réaction s'exprime par les équations suivantes :

$$\mathrm{Ar\text{-}Mg\text{-}Br} + \mathrm{C^2H^{6-n}Hal^n} = \mathrm{ArC^2H^{6-n}\text{-}Hal^{n-1}} + \mathrm{Hal\text{-}Mg\text{-}Br}$$

$$\mathrm{ArC^2H^{6-n}\text{-}Hal^{n-1}} + 2\,\mathrm{Ar\text{-}Mg\text{-}Br}$$

$$= \mathrm{ArC^2H^{6-n}\text{-}Hal^{n-3}} + \mathrm{Ar\text{-}Ar} + 2\,\mathrm{Hal\text{-}Mg\text{-}Br}$$

Le dernier produit de la réaction que j'ai pu identifier est le stilbène, lequel résulte d'une substitution phénylée portant simultanément sur les 2 atomes de carbone de l'éthane avec production d'un dérivé halogéné du diphényléthane, lequel perd soit 2 atomes d'halogène, soit une molécule d'hydracide. Dans ce cas, qui s'observe notamment pour le difluorbrométhane, il y a formation concomitante de benzène.

Il y a certainement encore d'autres réactions secondaires : dans les résidus de distillation j'ai trouvé plusieurs fois un corps distillant vers 380° et qui, cristallisé du toluène bouillant, se présente en paillettes cristallines fusibles à 211°. Je n'en ai jamais obtenu une quantité suffisante pour pouvoir l'analyser : ses propriétés physiques permettent de supposer que c'est du tétraphényléthane ou du tétraphényléthylène.

On ne possède de connaissance suffisante d'un processus chimique que lorsqu'on a pu l'étudier quantitativement et que l'on a su retrouver intégralement les corps réagissants dans les produits de la réaction.

C'est ce que j'ai cherché à réaliser et je suis parvenu fréquemment à établir le bilan de la réaction d'une manière très satisfaisante, aussi bien au point de vue de l'éthane halogéné que de l'organomagnésien. Le dosage des ions de chlore, de brome ou d'iode a constitué presque toujours un moyen de contrôle très efficace; le dosage du fluorure de magnésium, qui se sépare à l'état colloïdal, est extrêmement délicat et pénible; je ne l'ai fait qu'une seule fois : dans le cas du dibromdifluoréthane symétrique.

Presque toujours j'ai dû effectuer les séparations par voie de distillation fractionnée et je ne pouvais nécessairement pas escompter obtenir une précision égale à celle d'une analyse quantitative.

Pour obtenir un fractionnement aussi parfait que possible avec un minimum de perte, j'ai employé le plus souvent l'excellent déphlegmateur à disques de Sydney-Young. Lorsque les quantités de substance étaient trop faibles, comme c'était notamment le cas pour les fractions intermédiaires, je les ai rectifiées dans de petits ballons de Wurtz tarés, à tube latéral coudé. La branche descendante plongeait dans un ballon analogue, également taré, et qui, immergé dans l'eau ou dans la glace, jouait à la fois le rôle de réfrigérant et de collecteur.

Quand la séparation par distillation était irréalisable, j'ai fréquemment établi la composition quantitative d'un mélange par détermination de la densité. C'est notamment ainsi que j'ai procédé pour les fractions dont la masse était trop petite pour se prêter à rectification plus ou moins quantitative ou pour les phases dont les composants formaient des vapeurs mixtes difficilement dédoublables.

### *Action du bromure du phénylmagnésium sur le tétrabromure d'acétylène.*

J'ai ajouté à 1/2 mol. gr. de magnésium une 1/2 mol. gr. de brombenzène, en présence de 90 gr. d'éther. La formation de composés de volatilité voisine de celle de l'éther n'étant guère probable, je n'ai pas éliminé une partie de l'éther après achèvement de la réaction.

J'ai introduit ensuite goutte à goutte une 1/2 mol. gr. de tétrabrométhane. Il s'établit rapidement une réaction fort vive et le liquide se maintient en ébullition pendant toute la durée de l'opération. Vers la fin de celle-ci le bromure de magnésium se sépare brusquement à l'état cristallin, d'où une ébullition tumultueuse. L'addition du tétrabrométhane terminée, j'ai chauffé au reflux pendant 3 heures.

Après refroidissement, le produit de la réaction fut traité par l'eau glacée ; la dissolution se fit sans bruissement et la solution aqueuse était absolument limpide : la transformation de l'organomagnésien était donc complète.

La solution éthérée fut, après dessiccation, rectifiée au Sydney-Young. Après élimination de l'éther, la température d'ébullition

s'éleva immédiatement au-dessus de 100°; je recueillis entre 107° et 111°,5, 69 gr. de dibrométhylène symétrique. Par rectification sous pression réduite du résidu, j'isolai encore 4gr,6 de ce composé, soit en tout 74gr,6 ou 0.4 mol.-gr. J'obtins en outre 62gr,3 de monobrombenzène, soit 0.4 mol. gr.

Puis la température d'ébullition atteignit 135° (sous 30 mm. de pression) et je récupérai 18gr,7 de tétrabrométhane inaltéré.

J'interrompis la distillation, le résidu repris par l'alcool bouillant me donna par cristallisation fractionnée 6gr,1 soit 0.05 mol. gr. de diphényle. Des eaux-mères se sont séparées à la longue 0gr,6 d'une résine incristallisable. Je n'ai pas obtenu de stilbène.

*Bilan de l'opération.*

| | | mol-gr |
|---|---|---|
| Mis en œuvre ... | 0,5 $C^2H^2Br^4$ | |
| | 0,5 $C^6H^5Br$ | |
| Obtenu ..... | 0,4 de $C^2H^2Br^2$, correspondant à ... | 0,4 $C^2H^2Br^4$ |
| Récupéré ..... | | 0,06 |
| | Total ..... | 0,46 |
| Obtenu ..... | | 0,4 $C^6H^5Br$ |
| | 0,05 $(C^6H^5)^2$, correspondant à ..... | 0,1 |
| | Total ..... | 0,5 |

Si je retrouve intégralement le brombenzène, il manque au bilan de la réaction 0.04 mol. gr. de tétrabrométhane. Ce dernier est difficile à séparer d'une manière parfaite du diphényle, qui commence à être entraîné dans la distillation avant que tout le tétrabromure d'acétylène ait été éliminé, malgré le soin apporté à la distillation fractionnée, que je réglais par une chauffe judicieuse et progressive au bain d'huile. Je ne suis pas parvenu à effectuer une séparation parfaite et pour ne pas perdre de diphényle, facile à isoler quantitativement par cristallisation, j'ai dû arrêter la distillation avant la séparation intégrale du tétrabrométhane, d'où le léger déficit en ce dernier. En opérant sur des quantités de substances plus importantes, j'aurais probablement réalisé une séparation plus quantitative encore.

*Action du bromure de phénylmagnésium sur le dibromdifluoréthane $CHBr^2$-$CHF^2$.*

J'ai effectué cette réaction à plusieurs reprises; la description que je donne est celle d'une opération exécutée sur une mol. gr.

J'ai mis en œuvre un très léger excès (0.02 mol. gr.) de brombenzène. Après préparation de l'organomagnésien, j'ai éliminé l'excès d'éther par distillation à reflux an bain-marie. L'appareil comportait, outre le réfrigérant ascendant usuel, un tube à acide sulfurique et un tube à brome de Winckler, absorbant l'éthylène qui eût pu se former.

Le difluordibrométhane fut introduit goutte à goutte dans le ballon laboratoire en 2 heures. Dans ces conditions il se fait une réaction régulière, déterminant une douce ébullition; l'addition rapide peut entrainer une réaction tumultueuse.

L'achèvement du processus exige néanmoins un temps assez long et il est nécessaire de chauffer au reflux pendant plusieurs heures (au moins 8 heures).

Il ne se fait pas de dégagement gazeux important: avec un réfrigérant ascendant bien établi on retient la presque totalité du bromfluoréthylène qni se forme. Le contenu du ballon reste absolument limpide.

J'ai distillé le produit de la réaction au bain d'huile; il passe d'abord un mélange indédoublable d'éther et de bromfluoréthylène entre 35° et 43°; au-dessus de 43°, le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 100°, et je n'ai pu recueillir que 7 gr. de liquide distillant entre les deux points.

A la fin de la distillation le contenu du ballon se trouble et il s'y fait un précipité important.

J'ai traité le résidu par l'eau glacée, le précipité de sel de magnésium se dissout et j'ai obtenu une solution assez visqueuse, à réaction alcaline; il y nageait quelques flocons d'hydroxyde de magnésium que l'addition de 15 cc. d'acide acétique normal suffit à faire disparaître.

J'ai séparé aussi quantitativement que possible la solution aqueuse, qui se laisse aisément filtrer, mais parait opalescente. Le dosage du brome ionisable a donné 1.023 ionsgrammes de brome.

Le liquide séparé de la solution aqueuse fut séché et rectifié. Après avoir recueilli au-dessous de 43° une petite quantité d'un produit essentiellement formé d'éther, j'ai observé une ascension rapide du point d'ébullition jusqu'à 100°, la fraction 43-100° ne représente que 8 gr. à la première rectification. Cette constatation permettait d'exclure la formation d'une quantité importante de fluorbenzène.

Du produit distillant au-dessus de 100°, je parvins à isoler par rectifications répétées, effectuées sous la pression atmosphérique

pour les portions à point d'ébullition inférieur à 150°, sous pression réduite pour le reste :

1° 82gr,2, soit 0.367 mol. gr. de dibromdifluoréthane inaltéré

2° 3 gr. de produit distillant de 110° à 152°;

3° 86 gr. de brombenzène passant entre 152° et 157°;

4° 27gr,25 de diphényle;

5° 6gr,9 d'un résidu résineux dont je n'ai pu extraire aucun corps défini.

Le liquide éthéré recueilli entre 35° et 43° a été additionné de brome, en évitant une action trop intense de la lumière, jusqu'à coloration persistante, puis rectifié. J'en ai retiré de l'éther, ensuite une minime portion distillant entre 43° et 90°, enfin du tribromfluoréthane bouillant de 172° à 174° et, dont la densité est de 2.6709 à 17°. Ces constantes définissent le tribromfluoréthane $CHBr^2$-$CHBr^2Fl$. Je n'ai pu isoler de tribromdifluoréthane, dont le point d'ébullition est de 143°.

L'éther distillé n'avait pas un point d'ébullition fixe et les rectifications successives augmentent légèrement la fraction distillant au-dessus de 40°. Celle-ci est néanmoins trop peu importante pour que j'aie pu la soumettre à des épreuves de fractionnement suffisantes, mais son existence pouvait faire présumer la présence de benzène ou de fluorbenzène.

Pour rechercher ces derniers j'ai traité par $HNO^3$ fumant. Quoique opérant à —5°, je ne suis pas parvenu à entraver l'action très violente de l'acide nitrique sur l'éther, ce qui a dû amener des pertes assez notables. En traitant ensuite par l'eau j'ai précipité 6gr,1 d'un dérivé nitré. Ce dernier a été soumis à l'action d'un mélange d'acide nitrique sulfurique. J'ai obtenu ainsi du dinitrobenzène (p.f. 90°) et du dinitrofluorbenzène fondant à 26°. Je n'ai pu effectuer une séparation quantitative exacte des deux dérivés nitrés; j'ai obtenu 5gr,5 de dinitrobenzène, soit 0.023 mol. gr. et 2gr,8 de dinitrofluorbenzène, soit 0.015 mol. gr.

La formation du benzène s'explique par la décomposition sous l'action de l'eau d'une petite quantité d'organomagnésien resté inaltéré et est corrélative de la production des flocons d'hydroxyde de magnésium; celle du fluorbenzène dénonce une réaction secondaire, peu importante, dans laquelle le magnésium fixe le brome au lieu du fluor.

Le brombenzène que j'ai recueilli entre 152° et 157° renfermait une petite quantité d'un composé non saturé, car il absorba 2gr,82 soit 0.0175 mol. gr. de brome. En rectifiant ensuite sous pression réduite, j'ai séparé le brombenzène pur et récolté 4gr,45 d'un pro-

duit distillant entre 148° et 150° sous une pression de 30 mm.

Ce corps fut dissous dans l'éther; la solution fortement refroidie abandonna de beaux cristaux brillants qui, après purification par recristallisation fondaient à 53°.

J'étais en présence d'un composé fluoré, car au rouge ses vapeurs attaquent fortement le verre. Il se laisse vivement oxyder par le mélange chromique en dégageant du brome; traité par la potasse alcoolique, il donne du bromure de potassium.

Tous ces caractères dénotent l'existence d'une chaine latérale bromée. La cryoscopie et un dosage de brome démontrèrent que le produit d'addition est le bibromure de fluorstyrolène :

$0^{gr},0571$ ont précipité $20^{cc},17$ $AgNO^3$ $n/50$ ce qui donne 56.43 % Br

Calculé pour $C^8H^9FlBr^2$ : 56.67 0/0

Cryoscopie en solution benzénique :

| Solvant. | Substance dissoute. | T°. | T¹. | E. | Poids moléculaire. |
|---|---|---|---|---|---|
| $13^{gr},07$ | 0,2063 | 3,618 | 3,317 | 0,301 | 264 |
| | 0,2936 | | 3,199 | 0,419 | 272 |

Poids moléculaire calculé : 281,9

La purification de ce bromure ayant entrainé des pertes assez sensibles, je n'ai pas été à même de disposer d'une quantité suffisante pour reproduire à ses dépens le fluorstyrolène dont il dérive et qui doit être évidemment le dérivé $C^6H^5$-CH=CHFl.

La formation de ce corps est due, non à l'action de l'organomagnésien sur le bromfluoréthylène, mais à la déshalogénisation du phénylbromdifluoréthane $C^6H^5$-CHBr-$CHFl^2$ qui se fait transitoirement. En effet j'ai pu constater, comme je le dirai plus loin, que le bromfluoréthylène réagit sur le bromure de phénylmagnésium en donnant de l'acétylène. La production, en petite quantité d'ailleurs, de ce phénylbromdifluoréthane, que je n'ai pu isoler, est à rapprocher d'une réaction analogue que j'ai observée jadis, dans l'action de l'alcoolate de sodium sur le dibromdifluoréthane symétrique (1). L'alcoolate provoque essentiellement le départ d'une molécule d'acide fluorhydrique, avec production de dibromfluoréthylène $CBr^2$=CHFl, mais en même temps il se fait, dans une faible proportion, substitution d'un atome de brome par l'oxéthyle et j'ai obtenu ainsi de l'éther difluorbromé $C^2H^5O$-$CHBr^2$-$CHFl^2$.

(1) Sur quelques dérivés fluobromés en $C^2$ (1re communication) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1897, p. 462.

Le dernier produit de réaction que j'ai isolé est le diphényle ; la quantité obtenue s'élève à 0.176 mol. gr.

Le bilan de la réaction s'établit comme suit :

Mis en œuvre 1 mol.-gr. $C^2H^2Br^2Fl^2$ ; retrouvé $81^{gr},2$, soit $0^{mol.-gr},367$ ; il a disparu $0^{mol.-gr},633$

Mis en œuvre 1 mol.-gr. $C^6H^5Br$

| | | |
|---|---|---|
| Retrouvé $86^{gr},2$ de brombenzène brut, dont il faut retrancher $0^{mol.-gr},0176$ de fluorstyrolène, soit $2^{gr},14$ ; reste $84^{gr},08$ soit | mol-gr 0,5406 | |
| Obtenu : fluorstyrolène | 0,0176 | |
| diphényle $0^{mol.-gr},176$, correspondant à | 0,352 | $C^6H^5Br$ |
| benzène | 0,023 | |
| fluorbenzène | 0,015 | |
| Total | 0,9502 | |

Le déficit est peu important, il doit être essentiellement attribué à la formation des corps résineux que je n'ai pu identifier.

La production du brombenzène, du fluorbenzène et du fluorstyrolène ont fait disparaître $0.5406 + 0.0176 + 0.015 = 0.05732$ dibromdifluoréthane, comme je n'en retrouve que 0.367, $0.633 - 0.5732 = 0.0598$ mol. gr. de ce corps sont intervenus dans la formation du diphényle, donnant naissance à la même masse moléculaire de ce dernier. Le reste du diphényle, soit 0.1162 mol. gr. provient de l'action du brombenzène sur l'organomagnésien.

Au point de vue des ions de brome formés, on trouve :

| | | |
|---|---|---|
| Pour la formation du brombenzène | | 0,5406 |
| — diphényle | $2 \times 0,1162$ | 0,2324 |
| | $3 \times 0,0598$ | 0,1794 |
| — fluorstyrolène | $3 \times 0,0176$ | 0,0528 |
| — fluorbenzène | | 0,015 |
| — benzène | | 0,023 |
| Total | | 1,0432 |

tandis que le dosage direct donne : 1,033

Il convient d'ajouter que les proportions relatives des différents produits de réaction varient avec les conditions d'expérience. Dans une autre expérience, exécutée sur 3/10 de molécule gramme en présence de 0.4 mol. gr. d'éther, j'ai obtenu 0.066 mol. gr. de diphényle, soit 0.22 mol. gr. pour une molécule gramme de brom-

benzène mis en œuvre et j'ai retrouvé près de la moitié du dibromdifluoréthane inaltéré, soit 0.14 mol. gr.

Je suis parvenu, dans cette expérience, à doser le fluorure de magnésium formé. Cette opération est difficile car l'évaporation à sec de la pseudo-solution n'enlève pas au fluorure de magnésium la propriété de former un gel, qu'il est impossible de laver. Après plusieurs tentatives infructueuses, j'ai réussi à effectuer le dosage en opérant de la manière suivante : La solution est additionnée d'une quantité de carbonate de sodium légèrement supérieure à la quantité nécessaire pour précipiter complètement le magnésium; je chauffe au bain-marie pendant 2 jours en évitant l'évaporation du liquide. Le précipité de carbonate basique de magnésium entraine le fluorure de magnésium, lequel est filtré sous aspiration et après lavage, desséché au bain-marie, puis à l'étuve.

Une partie aliquote est calcinée au rouge vif dans un creuset de platine fermé, puis reprise par l'acide acétique dilué, dans une capsule de platine. J'évapore à reflux au bain-marie et répète plusieurs fois ce traitement. Je reprends par une solution de sucre de canne, filtre et lave avec une solution de sucre, puis à l'eau. Le précipité de fluorure de magnésium est calciné et pesé. Par transformation en sulfate, j'ai pu m'assurer de sa pureté. Cette transformation exige plusieurs traitements successifs par $H^2SO^4$ concentré, suivis d'évaporation et de calcination. Il y a lieu dans ce dosage de tenir compte de la solubilité du fluorure de magnésium dans l'eau de lavage ($0^{gr},087$ au litre).

J'ai, en opérant ainsi, trouvé que pour 1 mol. gr. de difluordibrométhane mise en œuvre, il s'était formé 0.526 ion gr. de fluor. J'ai également, dans cette expérience, déterminé la quantité de bromfluoréthylène formé, par transformation en tribromfluoréthane. Rapportée à une mol. gr. cette quantité s'élève à 0.52 mol. gr.; ce dosage concorde d'une manière parfaite avec le dosage de fluor.

Dans cette deuxième opération, la proportion de diphényle obtenue est beaucoup plus forte que dans la première, tandis que celle du dibromdifluoréthane entré en réaction est plus faible. L'expérience avait été faite en présence d'une quantité d'éther plus forte et avait évolué plus lentement que la précédente, en raison de la température d'ébullition plus basse du liquide. Dans ces conditions l'action du brombenzène formé sur l'organomagnésien encore intact devient plus importante et il en résulte nécessairement une intervention moins considérable de l'éthane polyhalogéné sur le réactif de Grignard.

*Action du dibromdifluoréthane dissymétrique $CBrFl^2-CH^2Br$ sur le bromure de phénylmagnésium.*

Je n'ai pu étudier cette réaction que sur des quantités de substance assez faibles.

J'ai mis en œuvre 0.15 mol.-gr. de magnésium et 0.153 mol.-gr. de brombenzène en présence de 40 gr. d'éther ; le brombenzène fut introduit en une fois dans le ballon laboratoire. Après disparition intégrale du magnésium, j'ai ajouté 33gr,75 (0.15 mol.-gr.) de dibromodifluoréthane dilués dans 21 gr. d'éther. L'addition de ce mélange à la solution de Grignard se fit en un quart d'heure.

Dans ces conditions, la réaction est paresseuse et ne se poursuit avec une vitesse sensible qu'à la condition de maintenir, par chauffage au bain d'eau, une douce ébullition du liquide. Il se fait un dégagement lent de difluoréthylène que j'ai capté dans un gazomètre renfermant une solution de potasse caustique ; un tube en U à acide sulfurique et un tube à anhydride phosphorique interposés retenaient les vapeurs d'éther entraînées. Après 14 h. de chauffe, le dégagement de gaz s'arrêta complètement. Il s'était fait une cristallisation assez abondante de bromure de magnésium.

Le gaz restant dans l'appareil fut entraîné dans le gazomètre par un courant de $CO^2$ : après absorption de ce dernier par la potasse, j'ai mesuré le volume gazeux total recueilli. Tenant compte de la capacité de l'appareil, laquelle avait été déterminée au préalable et du volume de liquide qu'il renfermait, j'ai retranché le volume d'air déplacé au début de l'opération du volume gazeux total et obtenu ainsi le volume d'éthylène bifluoré formé. Réduit à 0° et 760 mm., ce volume représentait 0.098 mol.-gr.

Le difluoréthylène fut absorbé par le brome et régénéra du dibromdifluoréthane distillant de 90 à 93° sans résidu ; il ne s'était donc pas formé de bromfluoréthylène, lequel eût donné par addition au brome du tribromfluoréthane $CBr^2Fl-CH^2Br$, bouillant à 163°.

Le produit liquide de la réaction fut traité par l'eau glacée ; le magnésien avait été intégralement transformé. Après décantation quantitative de la solution aqueuse, j'y ai dosé le brome ionisable ; j'ai trouvé 0.2649 ion-gr. de brome.

La solution éthérée fut desséchée et rectifiée. Après élimination de l'éther, j'ai séparé entre 80° et 98°, 9gr,91 de dibromdifluoréthane brut, entre 145 et 170° du brombenzène ; les fractions intermédiaires ne représentaient que 3-4 gouttes de liquide qui furent recueillies avec le produit principal.

Le résidu de distillation pesait $5^{gr},46$ ; en l'épuisant par l'alcool bouillant j'en ai retiré $5^{gr},3$ de diphényle.

Les quantités de produits distillées étaient insuffisantes pour se prêter à une rectification plus ou moins quantitative. Pour établir leur composition j'ai procédé à des déterminations de densité. C'est ainsi que le produit distillant de 80 à 105° renfermait une certaine quantité d'éther. Sa densité était de 1.694, ce qui correspond à une teneur en éther de 22.4 0/0. Il renfermait par conséquent $0.77.6 \times 9.91 = 7^{gr},69$ de dibromdifluoréthane. Je me suis assuré, en le traitant par l'acide nitrique fumant qu'il ne contenait ni benzène, ni fluorbenzène en quantités appréciables.

Le produit recueilli entre 105 et 170° pesait $15^{gr},76$ ; je me suis assuré par un procédé analogue qu'il renfermait 25.45 0/0 soit $4^{gr},01$ de dibromdifluoréthane.

J'ai donc récupéré $7.69 + 4.01 = 11^{gr},70$ de ce dernier, soit 0,0522 mol.-gr. : la masse entrée en réaction est donc de 0.0978 mol.-gr., chiffre qui concorde d'une manière parfaite avec le volume de gaz recueilli.

D'autre part, j'ai retrouvé $15.76 - 4,01 = 11^{gr},75$ de brombenzène, soit 0.076 mol.-gr.

De ce nombre il faut retrancher 0.003 mol.-gr., employées en excès dans la préparation du magnésien, pour trouver la quantité de brombenzène formée dans la réaction ; on trouve ainsi 0.073.

Quant au diphényle, il représente 0.0345 mol.-gr.

Si d'après ces données, nous établissons le bilan de la réaction, nous trouvons :

| | mol-gr |
|---|---|
| Par rapport au brombenzène : mis en œuvre ..... | 0,153 |
| Retrouvé sous forme de brombenzène..... | 0,076 |
| — — diphényle 0,0345 × 2..... | 0,069 |
| Total..... | 0,145 |

| | mol-gr |
|---|---|
| Par rapport au dibromdifluoréthane : mis en œuvre... | 0,15 |
| Retrouvé $0^{mol-gr},0522$ inaltérés. Disparu..... | 0,0978 |
| Retrouvé sous forme de difluoréthylène..... | 0,098 |

Pour établir le bilan par rapport au brome, il y a lieu de faire un départ pour la quantité de diphényle produite. Si la formation de celui-ci se faisait exclusivement aux dépens de l'organomagnésien et du dibromdifluoréthane, elle eût impliqué la disposition de 0.0345 mol.-gr. de ce dernier. Mais comme il n'a disparu que 0.098 mol.-gr. et que la formation du brombenzène en absorba

0.073 mol.-gr., 0.025 mol.-gr. de diphényle seulement ont pu se produire par la réaction :

$$2C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + CBrFl^2\text{-}CH^2Br = (C^6H^5)^2 + CFl^2{=}CH^2 + 2MgBr^2$$

Le reste, soit 0.0095 mol.-gr. provient de la réaction primitive de réduction du brombenzène par le magnésium et par l'organomagnésien.

Nous arrivons ainsi à établir le tableau suivant :

| | | |
|---|---|---|
| La formation du brombenzène a donné naissance à..... | 0,073 × 2 = 0,146 | Br |
| La formation du diphényle par réaction de l'organo-magnésien sur le dibromdifluoréthane à..... | 0,025 × 4 = 0,100 | |
| La formation du diphényle par réduction primitive du brombenzène à..... | 0,0095 × 2 = 0,019 | |
| | 0,2650 | |

Il a donc dû se former 0.2650 ions-gr. de brome ; or, le dosage direct donne 0,2649, c'est-à-dire un résultat concordant d'une manière absolue.

La réaction du dibromdifluoréthane dissymétrique sur le bromure de phénylmagnésium est donc simple ; il n'y a pas formation, au moins en quantités appréciables, de dérivés halogénés de l'éthylbenzène ou du styrolène. La réaction essentielle est la production de brombenzène, mais la réaction secondaire, donnant naissance à du diphényle, prend une importance notable.

### *Action du dibrométhane 1.1.2 sur le bromure de phénylmagnésium.*

Je n'ai pu étudier cette réaction que d'une manière incomplète.

Le tribrométhane réagit vivement sur l'organomagnésien et il se fait un précipité abondant de bromure de magnésium. Il est néanmoins nécessaire de chauffer au reflux pendant plusieurs heures pour assurer l'achèvement de la réaction. Celle-ci donne naissance à du monobrométhylène, lequel n'est que très incomplètement retenu par le réfrigérant ascendant, mais peut être capté dans un tube de Péligot fortement refroidi et identifié sous forme de tribrométhane.

Après 7 heures de chauffe, la réaction est sensiblement complète et le traitement par l'eau ne produit qu'un précipité peu important d'hydroxyde de magnésium (correspondant à 3 0/0 de la quantité d'organomagnésien mis en œuvre).

La distillation fractionnée de la solution éthérée fournit d'abord du brométhylène qui passe en même temps que les vapeurs d'éther et aux dépens duquel j'ai régénéré du tribrométhane.

A 80° distille une petite quantité de benzène (0.023 mol.-gr.) pour une mol.-gr. d'organomagnésien mis en œuvre.

Au dessus de 80° il n'est plus possible de poursuivre la distillation sous la pression atmosphérique, en raison d'une décomposition qui donne naissance à un dégagement important d'acide bromhydrique.

En rectifiant sous pression réduite (25 mm.), j'ai isolé 0.83 mol.-gr. de brombenzène et 0.25 mol.-gr. de tribrométhane inaltéré.

La proportion élevée de tribrométhane qui se retrouve, alors que l'organomagnésien a été presque intégralement employé, dénote des réactions secondaires importantes.

Après distillation du tribrométhane il se fait, même lorsqu'on opère sous 25 mm. de pression, un dégagement très abondant d'acide bromhydrique.

J'ai extrait du résidu de distillation du diphényle et une petite quantité d'un corps distillant sous la pression atmosphérique vers 310° et qui purifié par cristallisation du toluène bouillant fond à 211°. Ce produit, trop peu abondant, n'a pas pu être analysé.

### *Action du bromure de difluoréthyle sur le bromure de phénylmagnésium.*

Le bromure de difluoréthyle $CH^2Br\text{-}CHFl^2$ ne réagit que très lentement sur le bromure de phénylmagnésium à la température d'ébullition du mélange, aussi n'ai-je pu réaliser, malgré une expérience prolongée pendant plus de 4 jours, qu'une réaction fort incomplète et qui n'a pu, pour cette raison, être étudiée quantitativement.

J'ai mis en œuvre une demi-molécule-gramme de magnésium et 83 gr. (0.529) mol.-gr. de brombenzène, en présence de 125 cc. d'éther. Après formation du magnésien, j'ai distillé l'excès d'éther au bain-marie.

Puis j'ai introduit en une fois 73 gr. (1/2 mol.-gr.) de bromdifluoréthane. Il ne se lit pas d'élévation de température; j'ai chauffé au bain-marie sous reflux pendant 4 jours et demi.

Le produit de la réaction fut distillé au bain-marie ; j'ai séparé ainsi un mélange d'éther et de difluorbrométhane, distillant au-

dessous de 50°. La densité de ce liquide était de 1.467 ; correspondant à une teneur de 66 0/0 en difluorbrométhane. Comme j'en ai recueilli 73gr,4; il en résulte que 48gr,5 de bromure de difluoréthyle, soit 66.5 0/0 se retrouvent inaltérés.

Le résidu non distillable fut traité par l'eau glacée, le précipité très volumineux d'hydroxyde de magnésium dissous dans l'acide acétique. Dans la solution aqueuse, j'ai trouvé 0.567 ion-gramme de brome.

Le liquide insoluble dans l'eau a été rectifié après dessiccation. J'en ai retiré 5 gr. soit 0.21 mol.-gr. de benzène. Au-dessus de 85°, le thermomètre s'éleva rapidement au delà de 165°, sans que j'aie pu isoler une quantité appréciable de brombenzène. La distillation du résidu, pesant 21gr,2 fut poursuivie sous pression réduite et je recueillis ainsi 13gr,4 soit 0.9 mol.-gr. de diphényle, passant entre 130 et 132° sous 10 mm. de pression; après distillation du diphényle, il se fit une ascension thermométrique brusque et entre 190 et 230° il passa un produit très visqueux, se figeant en une masse butyreuse que j'ai pu rectifier sans décomposition sous la pression atmosphérique entre 290 et 330°. J'ai obtenu ainsi un liquide très épais, dont se séparèrent à la longue des cristaux qui furent séchés sur plaque poreuse et recristallisés de l'alcool bouillant. Ils sont constitués de stilbène que j'ai identifié par son point de fusion et par transformation en bibromure.

J'ai obtenu, en effet, le produit d'addition caractéristique, insoluble dans l'éther et fusible à 236°.

Je n'ai pas pu établir la quantité de stilbène formée ; la séparation des cristaux du milieu visqueux dans lequel ils se produisent entraîne nécessairement des pertes importantes.

Il ressort néanmoins des résultats de cette expérience que le produit principal de la réaction est le diphényle ; le brombenzène formé primitivement par l'action du bromure de difluoréthyle sur le magnésien n'a pas été retrouvé, pas plus que l'excès de brombenzène mis en œuvre dans la préparation du magnésien (0.029 mol.-gr.). Il a donc dû se produire, tant par suite de la formation du diphényle que par décomposition du bromure de phénylmagnésium inaltéré, au moins 0.529 ions-grammes de brome. Comme j'en ai trouvé en tout 0.567, il s'en suit que la quantité totale de stilbène ne saurait dépasser 0.019 mol.-gr. Encore faudrait-il pour qu'elle pût s'élever à ce taux, que tout le diphényle provînt de l'action du brombenzène sur le magnésium, car la formation aux dépens du brombenzène et du bromure de phénylmagnésium implique la production de 3 ions de brome.

*Action du bromure diphénylmagnésium sur l'iodure de difluoréthyle.*

L'expérience a été réalisée sur une molécule-gramme de bromure de phénylmagnésium dissous dans 200 cc. d'éther. La formation de fluoréthylène étant probable, l'appareil était terminé par un gazomètre permettant de capter ce gaz.

J'ai introduit progressivement, en une heure environ une mol. gr. d'iodure de difluoréthyle. Il se fit un dégagement gazeux régulier, qui se poursuit bien après l'introduction du difluoriodéthano et doit être entretenu par une chauffe légère, de manière à maintenir une douce ébullition. Après 10 heures, la réaction est terminée. J'ai recueilli un volume de gaz qui ramené à 0° et 760 mm. était de 21.96 litres, soit 0.98 mol.-gr. ou très sensiblement la quantité équivalente à celle du difluoréthane mis en œuvre.

J'ai absorbé ce gaz par du brome, après lui avoir fait traverser d'abord un condenseur refroidi à —15°, puis un tube à anhydride phosphorique, afin de lui enlever les dernières traces de vapeur d'éther. L'absorption par le brome fut presque intégrale, le gaz résiduel étant constitué par l'azote qui remplissait l'appareil au début de l'opération.

J'ai éliminé l'excès de brome par le sulfite de sodium et après dessiccation rectifié le produit d'addition. Le thermomètre s'éléva d'emblée à 121° et entre 121.5 et 123°, je recueillis du dibromfluoréthane pur. La totalité du liquide distille au-dessous de 123°,5. La densité du dibromfluoréthane obtenu était de 2.25715°, c'est-à-dire à 0.00005 près, celle que j'ai trouvée dans un travail antérieur (1) pour le produit d'addition du fluoréthylène au brome. La constance du point d'ébullition et l'absence complète d'un corps à un point d'ébullition voisin de 90°, la densité du dibromfluoréthane que j'ai isolé, excluent la présence de dibromdifluoréthane $CH^2Br-CFl^2Br$, dont le point d'ébullition est de 92° et la densité de 2.2424 à 17°.

Dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'iodure de difluoréthyle il n'y a donc pas soustraction d'acide iodhydrique et formation de difluoréthylène.

Au cours de cette réaction, le liquide s'était coloré en brun par suite de la production d'iode libre ; cette formation d'iode est surtout importante vers la fin de l'opération, au point que la solution était devenue presque noire.

(1) *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 1909, p. 728.

Je l'ai traitée par l'eau glacée, ce qui amena la production d'un précipité très abondant de fluorure de magnésium. Ce dernier ne conserve pas dans le cas actuel la forme colloïdale que j'ai observée dans d'autres réactions analogues.

L'iode libre fut absorbé par une solution titrée d'hyposulfite de soude ; il s'en était produit 0.165 atom.-gr.

Après décantation quantitative de la solution éthérée, celle-ci fut rectifiée.

J'en retirai d'abord de l'éther, qui ne contenait pas d'autres composés très volatils. Ces derniers eussent en effet dû élever sa densité ; et j'ai trouvé celle-ci égale à 0.718 à 17°5, soit la densité de l'éther pur.

Au-dessus de 35°, le thermomètre s'éleva rapidement à 75° et entre 75° et 83° je recueillis 21 gr. de liquide, lesquels par une seconde rectification très lente, m'ont fourni 16gr,2 d'iodure de difluoréthyle pur bouillant à 81°,5 soit 0.085 mol.-gr. et 4.5 de têtes distillant essentiellement vers 13° et qui étaient constituées d'un produit de densité voisine de celle de l'eau. J'ai essayé de nitrer ce produit, afin d'y rechercher le fluorbenzène, mais la violence de la réaction m'a fait perdre la presque totalité de la petite quantité de substance dont je disposais et je n'ai pu répéter l'expérience.

Après distillation de l'iodure de difluoréthyle, le thermomètre monte rapidement à 160° ; vers 165° distillent quelques gouttes d'un liquide qui se décompose partiellement avec production d'iode et d'acide iodhydrique et est probablement du diodfluoréthane. La distillation fut poursuivie sous pression réduite et j'ai isolé ainsi 145 gr. de benzène iodé brut, lesquels rectifiés sous la pression atmosphérique, m'ont donné 137gr,5 d'iodbenzène pur.

Le résidu de distillation se prit en masse cristalline par refroidissement. Il pesait 17gr,4 ; j'en ai extrait par distillation et cristallisations fractionnées 16gr,1 de diphényle et 1 gr. de stilbène.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'iodure de difluoréthyle consiste donc essentiellement en une soustraction d'un atome d'iode et d'un atome de fluor avec formation de fluoréthylène d'une part, d'iodbenzène comme produit principal et de diphényle comme produit secondaire.

Quant à la production, relativement importante, d'iode libre, elle est due à l'action de l'iodure de magnésium sur l'iodfluoréthane.

On sait que l'iodure d'éthylène est transformé par des solutions d'iodure de potassium en iode libre (1) et éthylène. J'ai étudié une

(1) Slator, *Journ. Chem. Soc.*, t. 85, p. 1697.

réaction analogue sur le dibromfluoréthane ; ce dernier est transformé en fluoréthylène lorsqu'on le chauffe à reflux avec une solution alcoolique d'iodure de potassium. La formation d'iode libre dans le cas actuel est due aux deux réactions suivantes :

$$C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + CH^2I\text{-}CHFl^2 = CH^2{=}CHFl + IMgBr + C^6H^5Fl$$

$$IMgBr + CH^2I\text{-}CHFl^2 = CH^2{=}CHFl + BrMgFl + I^2$$

La production d'iode libre implique donc la formation de fluorbenzène à raison d'une molécule de ce dernier pour une molécule d'iode.

Comme il s'est produit 0.165 at.-gr. d'iode soit 0.0825 mol.-gr., il a dû se faire autant de fluorbenzène, qui ont passé à la distillation avec l'iodure de difluoréthyle inaltéré.

Le bilan de l'opération s'établit donc comme suit :

Mis en œuvre 1 mol.-gr. de $C^6H^5Br$

| | mol-gr |
|---|---|
| Retrouvé sous forme d'iodbenzène | 0,7 |
| Retrouvé $0^{mol\text{-}gr},107$ de diphényle correspond à | 0,214 $C^6H^5Br$ |
| Il s'est formé $0^{mol\text{-}gr},0825$ de fluorbenzène | 0,0825 |
| Total | 0,9965 |

La petite quantité de stilbène n'intervient pas dans ce calcul :

Mis en œuvre 1 mol.-gr. de $CH^2I\text{-}CHFl^2$

Obtenu $0^{mol\text{-}gr},98$ de fluoréthylène

| | mol-gr |
|---|---|
| La formation de l'iodbenzène a fait disparaître | 0,7 |
| Celle du diphényle | 0,107 |
| Celle du fluorbenzène | 0,0825 |
| Celle de l'iode | 0,0825 |
| Retrouvé $11^{gr},1$ d'iodure de difluoréthyle, soit | 0,0625 |
| Total | 1,0345 |

Pour le brombenzène j'obtiens une concordance des meilleures; le résultat n'est pas aussi bon à l'égard de l'iodure de difluoréthyle.

Mais il est à remarquer que dans ce calcul j'attribue toute la formation du diphényle à l'action de l'iodure de difluoréthyle sur le magnésien ; si la réaction secondaire qui se fait dans la préparation de ce dernier donne naissance à 0.03 m.-g. de diphényle, comme je l'ai observé, l'excédent inexplicable de difluoriodéthane disparait.

La quantité de fluoréthylène obtenue (0.98 m.-g.) concorde d'autre part assez bien avec celle qui se déduit des masses molé-

culaires d'iod- et de fluorbenzène ainsi que du diphényle ($0.7 + 0.077 + 0.0825 + 0.0825 = 0.942$) ; il y a un écart de 0.038 soit 4 0/0.

Dans ces calculs, je n'ai pas tenu compte de la formation du stilbène ; ce dernier n'intervient, en effet, parmi les produits de la réaction que pour une part minime (0.0056 m.-g.). Cependant, il y a lieu d'observer que sa formation, qui se fait selon l'équation :

$$3C^6H^5MgBr + CH^2I\text{-}CHFI^2$$
$$= C^6H^3\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 + C^6H^6 + MgBr^2 + {}_1/_2MgI^2 + MgFI^2$$

implique la production d'une demi molécule-gramme d'iodure de magnésium.

Dès lors, ce dernier a pu réagir sur l'iodure de difluoréthyle sans que la formation d'iode libre entraine la production d'une quantité équivalente de fluorbenzène. La masse de ce dernier pourrait donc être diminuée de 0.0056/2, mais serait remplacée par une quantité équivalente de benzène ; le bilan en ce qui concerne le brombenzène ne serait donc pas modifié de ce chef. Par contre, pour chaque molécule de stilbène formée, il faut ajouter 2 au nombre de molécules de brombenzène disparues, soit 0.0112 pour la quantité de stilbène que j'ai isolée, ce qui porte à 1.008 le nombre de molécules de brombenzène entrées en réaction.

Il faudrait également ajouter 0.0056 mol. de fluoréthylène au bilan de l'iodure de difluoréthyle.

### *Action du dibromfluoréthane $CH^2Br\text{-}CHFIBr$ sur le bromure de phénylmagnésium.*

J'ai opéré sur une demi molécule-gramme ; et en présence de 70 gr. d'éther. L'appareil se terminait par un gazomètre jaugé, destiné à recueillir les gaz qui s'échapperaient. La formation de fluoréthylène étant probable et ce gaz ne s'altérant pas à l'air, il est inutile de substituer à l'air une atmosphère d'azote. Le volume global de l'appareil fut jaugé avant le début de l'expérience.

J'introduis en une fois 0.5 m.-g. (103 gr.) de dibromfluoréthane. La réaction s'établit lentement et il faut pour l'entretenir chauffer au bain d'eau, de manière à maintenir une douce ébullition. Après 20 heures de chauffe, la réaction paraissant terminée, j'ai interrompu l'opération et balayé l'atmosphère par un courant d'anhydride carbonique, lequel fut absorbé par la potasse renfermée dans le gazomètre. Défalcation faite de l'air constituant l'atmosphère primitive, je recueillis un volume de gaz qui réduit à 0° et 760 mm. de pression était de 6239 cc., soit 0.283 mol.-gr.

La solution éthérée fut traitée par l'eau glacée; une petite quantité de bromure de phénylmagnésium était restée inaltérée. Après dissolution de l'hydroxyde de magnésium dans l'acide acétique, le liquide éthéré décanté fut desséché et rectifié. Après élimination de l'éther j'obtins par rectifications successives :

| | |
|---|---|
| gr | mol-gr |
| 4,7 de benzène soit..... | 0,059 |
| 44,7 de $C^2H^3Br^2Fl$ soit..... | 0,217 |
| 27,9 de $C^6H^5Br$ soit..... | 0,179 |

Le résidu rectifié sous pression réduite fournit 18gr,1 de diphényle soit 0.1175 m.-g. et 1gr,4 d'un produit passant à la distillation vers 200° sous 30 mm. et qui, rectifié sous la pression atmosphérique, distille entre 360° et 380° sans point fixe bien défini. Il se condense en une masse butyreuse qui, dissoute dans le benzène bouillant fournit par cristallisation une petite quantité de paillettes incolores, presque insolubles dans l'alcool bouillant et fusibles à 206° (non corrigé); la masse dont je disposais était insuffisante pour être analysée.

Le gaz recueilli dans le gazomètre a été dirigé d'abord à travers un appareil dessiccateur, puis dans une série de condenseurs tarés refroidis à —20° et —80°. Dans le condenseur refroidi à —20° j'ai recueilli 0gr,9 d'éther. Ce produit de condensation ne renfermait pas de bromethylène, car il ne réagissait pas sur le brome. L'angle fluoré de la molécule de dibromfluoréthane n'est donc pas entamé par l'action du bromure de phénylmagnésium.

Dans le condenseur refroidi à —80°, j'ai condensé du fluoréthylène, bouillant à —57°, et qui absorbé dans un tube à brome, m'a fourni 55gr,1, soit 0.268 m.-g. de dibromfluoréthane pur, bouillant à 122°,1-122°,5.

Comme les 0gr,9 de vapeur d'éther que renfermait le gaz représentent 0.012 m.-g., j'avais recueilli dans le gazomètre 0.271 mol.-gr. de fluoréthylène, soit une masse concordant parfaitement avec celle de dibromfluoréthane reproduit.

Le bilan de l'opération s'établit donc comme suit :

Par rapport à $CH^2Br$-$CHBrFl$

Mis en œuvre 0mol-gr,5

| | |
|---|---|
| | mol-gr |
| Récupéré..... | 0,217 |
| Transformé en $CH^2$=$CHFl$..... | 0,271 |
| Total..... | 0,488 |
| Non retrouvé..... | 0,012 |

Par rapport à $C^6H^5Br$

Mis en œuvre $0^{mol-gr},5$

| | mol-gr |
|---|---|
| Réformé | 0,179 |
| Transformé en $C^6H^6$ ($C^6H^5$-MgBr inaltéré) | 0,058 |
| Transformé en $(C^6H^5)^2$ | 0,234 |
| Total | 0,471 |
| Non retrouvé | 0,029 |

Une partie du brombenzène a dû être transformée en ces produits à point d'ébullition élevé que je n'ai pu identifier.

D'autre part, comme il a disparu 0.271 mol.-gr. de dibromfluoréthane, alors que je ne retrouve que 0.179 mol.-gr. de brombenzène, il faut en conclure qu'environ 0.092 mol.-gr. de dibromfluoréthane sont intervenues pour provoquer la formation du diphényle. Comme j'ai obtenu 0.117 mol.-gr. de ce dernier, la majeure partie de cet hydrocarbure résulte donc de l'action de l'organomagnésien sur le bromure de fluoréthylène.

### *Action du bromure de phénylmagnésium sur le tétrachlorure d'acétylène.*

Une molécule-gramme de magnésium a été transformée en bromure de phénylmagnésium en présence de 150 gr. d'éther. J'ai mis en œuvre un très léger excès (0.04 mol.-gr.) de brombenzène. Après achèvement de la réaction, j'ai distillé au bain-marie 42 gr. d'éther.

L'appareil fut ensuite rempli d'azote pour éviter l'oxydation éventuelle de l'éthylène halogéné qui eût pu se former et j'introduisis en une fois une (1.1) molécule-gramme de tétrachlorure d'acétylène. A froid il ne se fait pas de réaction sensible, mais en chauffant au bain-marie je vis s'établir vers 60° une réaction très vive, nécessitant une réfrigération énergique du ballon laboratoire. Lorsque l'évolution du phénomène se fut calmée, je repris la chauffe et maintint la température du bain d'eau à 60° pendant 16 heures.

Au moment où la réaction s'amorce, il se fait un précipité très volumineux qui devient rapidement cristallin.

Dans le gazomètre faisant suite au réfrigérant ascendant, je n'ai recueilli que l'azote déplacé par la vapeur d'éther.

Le produit de la réaction a été additionné prudemment d'eau glacée et de morceaux de glace; la dissolution se fait sans le

bruissement caractéristique de la décomposition d'un organo-magnésien. Le liquide aqueux est légèrement trouble, mais l'addition de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 0/0 suffit à le clarifier.

J'ai dosé les ions de chlore et de brome dans la solution décantée des sels de magnésium; j'ai trouvé 0.871 ion-gramme de chlore et 1.019 ion-gramme de brome, 0.019 mol.-gr. de l'excès de brombenzène avait, par conséquent, réagi sur le bromure de phényl-magnésium avec formation de diphényle ; la quantité correspondante de ce dernier représente $2^{gr},92$.

La solution éthérée a été rectifiée au Sydney-Young. J'ai isolé ainsi $106^{gr},5$ d'éther passant à la distillation entre 34°,5 et 40° et $2^{gr},1$ distillant de 40° à 75°.

La très minime proportion de produit bouillant de 40° à 75° exclut la formation de dichloréthylène ; je me suis d'ailleurs assuré que ce dernier n'avait pas passé à la distillation entre 34°,5 et 40°. Le produit distillant entre ces limites de température est bien de l'éther pur ; sa densité à 18° est en effet de 0.7201 ; la présence de dichloréthylène, dont la densité est de 1,25 aurait élevé sensiblement le poids spécifique.

Au-dessus de 75° j'ai recueilli entre 75° et 95° 136 gr. d'un mélange indédoublable par rectification de trichloréthylène et de benzène. Le premier a pu être titré par le brome, en opérant à l'abri de la lumière. Le mélange fixa 0.67 mol.-gr. de brome, correspondant à 88 gr. de trichloréthylène (1).

Au delà de 95° le thermomètre monte rapidement à 142° ; 4 gr. seulement de produit passent dans cet intervalle et j'ai pu isoler par 3 rectifications de la portion distillant de 142 à 180°, $58^{gr},7$ de tétrachlorure d'acétylène, soit 0.35 mol.-gr.

Après séparation du tétrachloréthane, la rectification du produit de la réaction donne, entre 190° et 200°, du chlorstyrolène. J'en ai obtenu $9^{gr},42$, soit 0.068 mol.-gr.

Ce corps a été identifié par un dosage de chlore :

$1^{gr},007$ de subst. ont fourni $1^{gr},485$ AgCl soit 25.80 % Cl
Calculé pour $C^8H^7Cl$ : 25.61 %

En achevant la rectification sous pression réduite, j'ai encore pu isoler $16^{gr},9$ de diphényle, soit 0.111 mol.-gr.

(1) En distillant ensuite au bain d'huile à 130°, j'ai séparé le benzène et isolé le trichlordibrométhane, qui fut rectifié sous pression réduite. J'obtins ainsi 182 gr., soit 0.63 mol.-gr. de trichlordibrométhane ayant un point d'ébullition absolument constant de 99°,5 sous 23 mm. de pression.

Il reste comme résidu une quantité minime d'un produit qui distille au-dessus de 240° sous 20 mm. de pression, que je ne suis pas parvenu à faire cristalliser et dont la proportion se trouvait insuffisante pour que je pusse l'identifier :

*Bilan de l'opération.*

| | | |
|---|---|---|
| Mis en œuvre | 1,01 mol-gr | $C^6H^5Br$ |
| — | 1,1 | $C^2H^2Cl^4$ |
| Retrouvé | 1,019 ion-gr | de brome |
| — | 0,871 | de chlore |

| | | |
|---|---|---|
| J'ai obtenu 0,67 mol-gr de trichloréthylène dont la formation correspond à | 0,67 ion-gr | Cl |
| — 0,068 de chlorstyrolène (id.) | 0,204 | |
| Total | 0,871 | |

Au lieu de 0,871

| | | |
|---|---|---|
| J'ai recueilli 0,67 mol-gr de trichloréthylène, qui ont entraîné la disparition de | 0,67 mol-gr | $C^6H^5Br$ |
| 0,111 de diphényle | 0,222 | |
| — 0,068 de chlorstyrolène | 0,068 | |
| Total | 0,960 | |

Au lieu de 1,01

| | | |
|---|---|---|
| J'ai retrouvé | 0,35 mol-gr | $C^2H^2Cl^4$ inaltéré |
| J'ai obtenu 0mol-gr,67 $C^2HCl^3$ correspondant à | 0,67 | |
| — 0,068 $C^8H^7Cl$ | 0,068 | |
| Total | 1,088 | |

Au lieu de 1,1

La réaction principale consiste donc en une soustraction d'acide chlorhydrique au tétrachlorure d'acétylène, avec production de trichloréthylène. Secondairement il se fait une substitution d'un atome de chlore par le phényle, mais le trichloréthylbenzène ainsi formé subit une soustraction de deux atomes de chlore et se transforme en chlorstyrolène. Les 2 atomes de chlore enlevés réagissent sur l'organomagnésien en donnant du diphényle.

### *Dichlorditluoréthane symétrique 11.22.*

J'ai mis en œuvre une demi-molécule-gramme de bromure de phénylmagnésium et distillé avant introduction de l'éthane halo-

géné l'éther non fixé par le magnésium. L'appareil fut rempli d'azote et relié à un gazomètre; des tubes en U à acide sulfurique et à $P^2O^5$ servaient à retenir les vapeurs d'éther et à éviter l'action de la vapeur d'eau sur l'organomagnésien.

L'addition du difluordichloréthane ne produit qu'une élévation de température peu sensible. J'ai chauffé au reflux pendant 20 heures; le dégagement de gaz se réduit à l'azote déplacé par la vapeur d'éther.

J'ai ensuite laissé reposer pendant 15 jours; le liquide resta complètement transparent. Il fut traité par l'eau glacée, ce qui amena la production d'un précipité abondant de $Mg(OH)^2$, lequel fut redissous, en présence de tournesol, à l'aide d'acide acétique titré. J'ai pu déterminer ainsi la quantité d'organomagnésien non transformé; elle s'élevait à 0.588 0/0; 46.2 0/0 soit 0.231 mol.-gr. étaient entrés en réaction

La solution aqueuse neutralisée se laissait filtrer mais possédait l'aspect opalescent des solutions colloïdales de fluorure de magnésium; elle renfermait effectivement une proportion importante de ce dernier. L'ion de fluor n'a pas été dosé; j'ai dosé gravimétriquement les ions de chlore et de brome. Ces dosages ont donné respectivement 0.0435 ions-gr. de chlore et 0.498 ions-gr. de brome.

La solution éthérée fut rectifiée après dessiccation; comme elle pouvait renfermer un éthylène fluoré très volatil, les vapeurs s'échappant de l'appareil étaient obligées de traverser un tube à boules renfermant une solution de brome dans le bromure de potassium.

Le fractionnement fut fait en portions distillant de 35 à 55°, de 55 à 75°, de 75 à 90°, de 90 à 230°.

La première fraction fut agitée avec le contenu du tube à boules, ayant servi à retenir les vapeurs d'éthylène fluochloré, puis séchée et rectifiée à nouveau. J'en ai retiré $9^{gr},1$ de dichlordifluoréthane inaltéré, puis le thermomètre s'éleva rapidement à 163° et j'ai recueilli du dibromdichlorfluoréthane, sans que le thermomètre se fixât un instant aux environs de 120°, point d'ébullition du dibromdifluorchloréthane. Le bromure de phénylmagnésium agit donc sur le difluordichloréthane en lui enlevant une molécule d'acide fluorhydrique.

Les fractions 55-75° et 75-90°, soumises à rectification, m'ont donné d'une part du dichlordifluoréthane, d'autre part du benzène.

En vue de séparer complètement ce dernier de l'éthane tétrahalogéné et de rechercher en même temps la présence du

fluorbenzène, j'ai soumis toute la fraction 75-80° à la nitration.

Celle-ci fut exécutée à chaud, avec la quantité calculée d'acide nitrique réel, en présence de $P^2O^5$. Le produit de nitration fut ensuite distillé. J'en ai extrait 1gr,2 de dichlordifluoréthane.

Le dérivé nitré fut réduit à l'état d'aniline et celle-ci acétylée. L'acétanilide obtenue fut soumise à une série de cristallisations fractionnées.

J'ai obtenu ainsi exclusivement de l'acétanilide, fusible à 113°. En effet, les cristaux retirés des dernières eaux mères, lesquelles ne renfermaient plus que 0.8 0/0 du produit initial, avaient encore le point de fusion de l'acétanilide, alors que la *p*-fluoracilanilide fond à 148°.

Il n'y a donc pas production de fluorbenzène, même à l'état de traces, dans l'action du dichlordifluoréthane sur le bromure de phénylmagnésium. De même, je n'ai pu constater la formation de chlorbenzène. Ce dernier aurait dû se trouver dans les portions du distillat passant au-dessus de 80°,5. Or, dans la rectification de celles-ci, le thermomètre monte immédiatement à 160°, sans se fixer un instant vers 130°, point d'ébullition du monochlorbenzène.

Pour séparer d'autre part complètement l'éther du dichlordifluoréthane, j'ai traité les fractions recueillies de 35 à 75° et de 55 à 75° par $H^2SO^4$ concentré, en évitant une élévation trop sensible de température. Après décantation, j'ai rectifié une dernière fois.

Le poids total de dichlordifluoréthane récupéré fut de 41gr,05, soit 0.316 mol.-gr.

Le poids de benzène formé atteignit 28gr,5, soit 0.365 mol.-gr.

De cette quantité 0.269 mol.-gr. proviennent de l'action de l'eau sur l'organomagnésien; 0.096 mol.-gr. résultent donc de l'action de ce dernier sur le dichlordifluoréthane.

J'ai dit plus haut qu'après distillation du benzène, la température d'ébullition du produit de la réaction s'élève immédiatement au-dessus de 160°. Entre 165 et 175°, distille un liquide qui absorbe vivement le brome, est oxydé énergiquement par l'acide chromique et renferme du chlore et du fluor.

Entre 175 et 215° le thermomètre s'élève lentement pour se fixer à 214-220°.

Un accident m'a malheureusement fait perdre toute la fraction recueillie entre 165 et 215° et je n'ai pas été à même de reprendre l'expérience.

Les propriétés du produit distillant entre 165 et 175° permettent

de présumer qu'il est essentiellement constitué de chlorfluorstyrolène. En effet, c'est incontestablement un composé non saturé, dont la chaîne latérale renferme du chlore et du fluor; son point d'ébullition est celui que doit avoir le chlorfluorstyrolène. Car le dichlorstyrolène bout à 225-230°, la substitution d'un atome de chlore par le fluor doit abaisser le point d'ébullition de 50° environ.

La formation de ce corps explique la présence de chlorure de magnésium dans la solution aqueuse.

J'opine à croire que le chlorure de magnésium a encore une autre origine et qu'une partie de ce sel est due à la formation de chlorstyrolène aux dépens du dichlorfluoréthylbenzène. Je reviendrai plus loin sur ce point.

Le dichlorfluoréthylbenzène est, en effet, l'un des produits de la réaction que j'ai pu identifier et doser. Il constitue la fraction distillant entre 215 et 225°. En rectifiant cette dernière, j'ai isolé 5gr,45 de produit pur distillant à 218°, et dont l'analyse a donné les résultats suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0gr,2046 de subst. ont fourni | 0gr,3076 | $AgCl$, | correspondant à 37.11 % Cl |
| 0,2008 — | 0,0679 | $H^2O$, | correspondant à 3.75 % H |
| | et 0,3831 | $CO^2$, | correspondant à 50.00 % C |

Calculé pour $C^6H^7FlCl^2$ : Cl, 36.79 %; H, 3.96 %; C, 49.74 %

Le dichlorfluoréthylbenzène est un liquide, d'odeur agréable.

Le dernier produit de fractionnement est le diphényle, que j'ai extrait du résidu par distillation sous pression réduite et cristallisation de l'alcool bouillant.

J'en ai isolé 5gr,65, soit 0.036 mol.-gr.

En rapportant les quantités des différents produits de la réaction à une molécule gramme de bromure de phénylmagnésium, j'ai obtenu :

| | | |
|---|---|---|
| | mol-gr 0,73 | $C^6H^6$ |
| | 0,087 | $C^6H^5$-$CFl$=$CHCl$ (quantité déduite du dosage de chlore ionisable) |
| | 0,057 | $C^6H^5$-$CHFl$-$CHCl^2$ |
| 0mol-gr,072 $(C^6H^5)^2$ correspondant à | 0,144 | $C^6H^5Br$ |
| Total ..... | 1,018 | |

Des 0.73 mol.-gr. de benzène 0.538 proviennent de l'action de l'eau sur le magnésien non transformé ; il y a donc 0.192 mol.-gr.

de benzène qui résultent de la réaction du dichlordifluoréthane sur le bromure de phénylmagnésium. Cette réaction a porté sur 0,462 mol.-gr. d'organomagnésien, la formation du benzène absorbe par conséquent 41.5 0/0 des molécules réagissantes.

La quantité de diphéuyle obtenue est de $0^{gr},072$. Si elle provenait exclusivement de l'action du magnésium sur le brombenzène, elle dépasserait de beaucoup la proportion que j'ai constatée, pour les conditions opératoires adoptées, dans les expériences que j'ai faites en vue d'établir l'importance de la production du diphényle dans la préparation de l'organo-magnésien. C'est ce qui m'autorise à admettre que le diphényle provient, au moins partiellement, de l'action du dichlorfluoréthylbenzène sur le magnésien, avec formation simultanée de chlorstyrolène, réaction qui serait exprimée par les équations suivantes :

$$2C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + CHCl^2\text{-}CHFl^2 = 2C^6H^5\text{-}CHFl\text{-}CHCl^2 + MgBr^2 + MgFl^2$$

$$4C^6H^5\text{-}Mg\text{-}Br + 2C^6H^5\text{-}CHFl\text{-}CHCl^2$$
$$= 2C^6H^5\text{-}CH{=}CClH + 2(C^6H^5)^2 + 2MgBr^2 + MgCl^2 + MgFl^2$$

Cette formation de chlorstyrolène serait complètement analogue à celle qui donne naissance au fluorstyrolène dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le dibromdifluoréthane et au chlorstyrolène aux dépens du tétrachlorure d'acétylène.

Au point de vue du dichlordifluoréthane le bilan s'établit comme suit :

Mis en œuvre 1 mol.-gr.

| | | |
|---|---|---|
| Retrouvé inaltéré | | 0,632 |
| Transformé on dichlorfluoréthylène | | 0,192 |
| — | $C^6H^5\text{-}CHFl\text{-}CHCl^2$ | 0,057 |
| — | $C^6H^5\text{-}CH{=}CHCl$ | 0,087 |
| — | $C^6H^5\text{-}CH{=}CHFl$ | |
| | Total | 0,968 |

(Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Gand.)

**N° 20. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols. (5e mémoire. Sur la déshydratation d'un dérivé méthoxylé du triphényl-propane-diol) ; par M. A. ORÉKHOFF.**

(16.12.1918)

Dans l'un de mes mémoires précédents j'ai démontré que le triphényl-1.2.3-propane-diol 1.2 se déshydrate avec élimination

de l'oxhydryle secondaire et migration d'un groupe phényle, en donnant la triphénylpropanone :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

Dans le présent travail, j'expose les résultats obtenus avec un dérivé méthoxylé de ce glycol, à savoir avec le di-*p*-anisyl-phényl-propane-diol :

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

que j'ai préparé en faisant réagir $C^6H^5.CH^2.MgCl$ sur la *p*-anisoïne :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 + C^6H^5CH^2\text{-}MgCl$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

En déshydratant ce glycol par l'acide sulfurique à 30 0/0, j'ai obtenu un corps bien cristallisé, fusible à 71-72°, possédant la composition $C^{23}H^{22}O^3$ et donnant facilement une oxime.

La théorie prévoit pour ce corps les trois constitutions formulées ci-après.

En soumettant ce corps à l'action de la potasse alcoolique, le dédoublement doit se faire d'après l'un des trois schémas suivants :

(I)
$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix} + C^6H^4\!\!<\!\!\begin{matrix} OCH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

(II)
$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CH^2 + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

(III)
$$\begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}\vdots\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH + H\text{-}COOH$$

L'expérience m'a montré que le produit de déshydratation se

dédouble par la potasse, avec formation d'un corps neutre $C^{22}H^{22}O^2$, d'une part, et d'acide formique d'autre part. Comme je n'ai pu trouver parmi les produits de dédoublement ni d'acide phénylacétique, ni d'acide anisique, il était très probable que la réaction s'était produite d'après l'équation III. Mais, comme le produit de dédoublement $(CH^3O.O^6H^4)^2CH-CH^2.C^6H^5$ n'était pas connu, une identification directe était impossible. C'est pour cette raison que j'ai cherché à réaliser la synthèse de ce corps par une autre voie. J'y suis arrivé à l'aide de la série de réaction suivante : en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur la di-*p*-anisylcétone, j'ai obtenu le carbinol tertiaire :

$$(CH^3O-C^6H^4)^2C\begin{cases} OH \\ CH^2-C^6H^5 \end{cases}$$

dont la déshydratation m'a conduit au corps non saturé :

$$(CH^3O-C^6H^4)^2C=CH-C^6H^5$$

En hydrogénant ce dernier, j'ai obtenu finalement le corps $(CH^3O.C^6H^4)^2CH-CH^2.C^6H^5$.

La comparaison de ce produit avec le corps $C^{22}H^{22}O^2$, obtenu à partir du glycol par déshydratation et dédoublement, a démontré leur identité.

Ce résultat nous mène à la conclusion, que le dédoublement par la potasse s'est fait d'après le schéma III. Nous pouvons en conclure, avec un très grand degré de probabilité, que le produit de déshydratation possède la structure de l'aldéhyde phényl-dianisyl-propionique.

Nous voyons que dans ce cas aussi, l'introduction de groupes méthoxylés dans la molécule du triphényl-propane-diol a profondément modifié l'allure de la réaction transpositrice : au lieu de l'élimination de l'oxhydryle secondaire, c'est l'hydroxyle tertiaire qui s'élimine ; la suite en est la migration du groupe $-C^6H^4.OCH^3$ et formation d'une aldéhyde.

*Partie expérimentale* (en collaboration avec M. F. Coma-y-Roca).

*Action du chlorure de benzylmagnésium sur la p-anisoïne. 1-Phényl-2.3-di-p-anisyl-propane-diol 2.3)* :

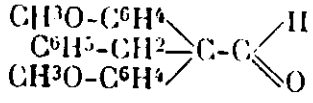
$$\begin{matrix} CH^3O-C^6H^4 \\ C^6H^5-CH^2 \end{matrix}\Big\rangle C(OH)-CH(OH)-C^6H^4-OCH^3$$

On introduit peu à peu 27 gr. de *p*-anisoïne dans une solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium, préparée avec 7gr,2 de

Mg et 38 gr. de $C^6H^5CH^2.Cl$ ; on chauffe le mélange 3 h. au B.-M. et on décompose par la glace et HCl. Une partie du glycol formé se dépose sous forme de poudre blanche, le reste est dissous dans l'éther. On isole le produit de la façon usuelle et on le purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. On obtient de petites aiguilles incolores, fusibles à 152-153°, assez facilement solubles dans le benzène et l'acide acétique, peu solubles dans $H^2SO^4$ conc. avec une coloration rouge violacée très intense. Rendement en glycol pur, 20 gr. (= 71 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,2255 ; $CO^2$, 0gr,6279 ; $H^2O$, 0gr,1318. — Trouvé : C 0/0, 75.94 ; H, 6.69. — Calculé pour $C^{23}H^{24}O^4$ : C 0/0, 75.82, H, 6.59.

*Déshydratation du glycol. Phényl-3-di-p-anisyl-2.2-propanal 1* :



On chauffe 25 gr. de glycol avec 90 cc. d'$H^2SO^4$ conc. dilué de 550 cc. d'eau à reflux. Au bout d'un 1/4 d'heure d'ébullition le glycol commence à se ramollir et se transforme en une huile jaune. Après 2 heures de chauffage, on laisse refroidir et on épuise deux fois à l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation l'aldéhyde en forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique chaud. On obtient des fines aiguilles incolores, fusibles à 71-72°, très solubles dans le benzène, l'éther et l'acide acétique, moins solubles dans l'alcool méthylique et la ligroïne. L'aldéhyde se dissout dans $H^2SO^4$ conc. avec une coloration rouge violacée très intense. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à chaud ; par contre, une solution ammoniacale de $AgNO^3$ et réduite à chaud, avec formation d'un miroir.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1700 ; $CO^2$, 0gr,5002 ; $H^2O$, 0gr,0969. — Trouvé : C 0/0, 79.82 ; H, 6.34. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^3$ : C 0/0, 79.77 ; H, 6.36.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,3284 ; benzène 9gr,555 ; abaissement 0°,52. — Trouvé : P. M. = 337. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^3$ : P. M. = 346.

L'*oxime* s'obtient facilement, en traitant l'aldéhyde par l'hydroxylamine en solution alcoolique, légèrement alcaline. Elle cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles incolores, fusibles à 116-118°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1888 ; $CO^2$, 0gr,5310 ; $H^2O$, 0gr,1091. Subst. 0gr,3679 ; azote, 13cc,3 à 23° et sous 734 mm. — Trouvé : C 0/0, 76.70 ; H, 6.46 N, 4.03. — Calculé pour $C^{23}H^{23}NO^3$ : C 0/0, 76.45 ; H, 6.37 ; N, 3.88.

*Dédoublement de l'aldéhyde par la potasse alcoolique.*

On chauffe pendant 6 h. au B.-M. 3gr,5 d'aldéhyde avec une solution de 5 gr. de KOH dans 50 cc. d'alcool, on verse dans 150 cc. d'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée donne par élimination du solvant, une masse cristalline, qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 89-90°. Le produit est très soluble dans l'alcool et le benzène, plus difficilement dans l'alcool méthylique et la ligroïne. Rendement 3 gr. (=93 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1890; $CO^2$, 0gr,5763; $H^2O$, 0gr,1186. — Trouvé : C 0/0, 83.16; H, 7.02. — Calculé pour $C^{32}H^{22}O^2$ : C0/0, 83.02; H, 6.93.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,4819; benzène 10gr,03; abaissement 0°,76. — Trouvé : P. M. 322. — Calculé pour $C^{32}H^{22}O^2$ : P. M. = 318.

La solution alcaline, épuisée à l'éther, contient de l'acide formique, dont la présence fut constatée par des réactions qualitatives.

*Di-p-anisyl-benzylcarbinol* :

$$(CH^3O\text{-}C^6H^4)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

On ajoute peu à peu 24 gr. de di-*p*-anisylcétone (1) à une solution de chlorure de benzylmagnésium, préparée avec 4gr,8 de Mg et 26 gr. de $C^6H^5CH^2.Cl$, on chauffe 2 h. au B.-M. et on décompose par la glace. Après avoir éliminé l'éther, on obtient une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le carbinol se présente sous forme de fines aiguilles incolores, très solubles dans le benzène, moins dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther et la ligroïne. P. F. 141-142°.

Rendement 31 gr. (= 92 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1871; $CO^2$, 0gr,5427; $H^2O$; 0gr,1078. — Trouvé : C 0/0 79.11; H, 6.45. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^3$ : C 0/0, 79.04; H, 6.58.

*Di-p-anisyl-phényléthylène* :

$$(CH^3O\text{-}C^6H^4)^2C{=}CH\text{-}C^6H^5$$

La déshydratation du carbinol ci-dessus se fait très facilement

(1) Pour la préparation de la cétone voir SCHNAECKENBERGER et SCHOLL, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 354.

par chauffage avec la quantité triple de chlorure d'acétyle. Après 3 h. d'ébullition au B.-M. on verse sur la glace et on épuise à l'éther. En éliminant l'éther on obtient une huile qui se solidifie rapidement. On fait cristalliser dans l'alcool ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Gros cristaux durs, fusibles à 62-63°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1867; $CO^2$, 0gr,5730; $H^2O$, 0gr,1081. — Trouvé : C 0/0, 83.70; H, 6.48. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2$ : C 0/0, 83.54; H, 6.33.

*Di-p-anisyl-phényléthane* :

$$(CH^3O-C^6H^4)^2CH-CH^2-C^6H^5$$

On dissout 5 gr. de dianisyl-phényléthylène dans 100 cc. d'alcool abs. et on ajoute par petits morceaux, 7 gr. de sodium métallique de manière à maintenir la solution en légère ébullition. Quand tout le sodium est introduit, on verse dans 500 cc. d'eau froide. Il se forme un précipité cristallin qu'on filtre et qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi des aiguilles incolores, fusibles à 89-90°, identiques avec le produit de dédoublement de l'aldéhyde dianisylphénylpropionique. Un mélange des deux produits fond à 89-90°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1681; $CO^2$, 0gr,5121; $H^2O$, 0gr,1024. — Trouvé : C 0/0, 83.08; H, 6.81. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$ : C 0/0, 83.02; H, 6.93.

## N° 21. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (6e mémoire. Snr la déshydratation du tétraphényl-1.1.2.3-propane-diol 1.2); par M. A. ORÉKHOFF.

(16.12.1918)

Le tétraphényl-propane-diol (ou triphényl-benzyl-glycol) :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^2-C^6H^5 \end{cases}$$

a été obtenu en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur la phénylbenzoïne :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-CO-C^6H^5 + C^6H^5CH^2-MgCl$$

$$\rightarrow (C^6H^5)^2C(OH)-C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^2-C^6H^5 \end{cases}$$

Parmi les différents agents déshydratants, j'ai essayé jusqu'à présent l'action de l'acide sulfurique à 50 0/0 à chaud. Ce réactif

transforme le glycol en un produit fusible à 113°, pour lequel la théorie prévoit les deux constitutions suivantes :

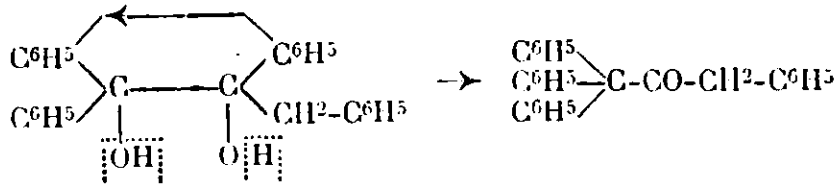
$$(1)\ (C^6H^5)^3C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \quad \text{et} \quad (2)\ \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Pour établir la structure de ce corps, je l'ai soumis au dédoublement par la potasse alcoolique. On pouvait s'attendre à ce que les deux produits ci-dessus se dédoublent d'après les équations suivantes :

$$(I)\ (C^6H^5)^3C\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^3CH + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

$$(II)\ \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>C\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}COOH$$

L'expérience m'a montré que le produit en question se dédouble avec formation de triphénylméthane et d'acide phénylacétique, c'est-à-dire d'après le schéma (I). On peut en conclure que le glycol ditertiaire se déshydrate avec élimination de l'oxhydryle placé au voisinage des deux groupes $C^6H^5$ et avec migration d'un groupe phényle :



*Partie expérimentale* (en collaboration avec M. J. Zive (1).

*Tétraphényl-1.1.2.3-propane-diol 1.2* :

$$(C^6H^5)^2C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$$

On verse goutte à goutte une solution éthérée de 28gr,8 de phénylbenzoïne (2) dans une solution de $C^6H^5CH^2.MgCl$, préparée avec 7gr,2 de Mg et 38 gr. de $C^6H^5.CH^2.Cl$, on chauffe 2 h. au B.-M. et on décompose par la glace.

Le résidu de la solution éthérée consiste en une huile qui se

(1) Pour plus de détails voir la Thèse de M. Zive « Sur les transpositions intramoléculaires chez les α-glycols », Grenoble 1917.

(2) Pour la préparation de la phénylbenzoïne voir Biltz, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 655 et Agrée, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2758.

prend rapidement en cristaux et qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud. Aiguilles incolores, F. 141-142°.

Rendement 55-65 0/0 de la théorie.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1961; $CO^2$, 0gr,6142; $H^2O$, 0gr,1098. Subst., 0gr,1566; $CO^2$, 0gr,4909; $H^2O$, 0gr,0389. — Trouvé : C 0/0, 85.42 et 85,49; H, 6.26 et 6.35. — Calculé pour $C^{27}H^{24}O^2$ : C 0/0, 85.26; H, 6.31.

*Déshydratation du glycol. Tétraphényl-1.1.1.3-propanone* :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

On chauffe 25 gr. de tétraphényl-propanediol avec un mélange de 300 gr. de $H^2SO^4$ et 300 cc. d'eau, à reflux. Le glycol se transforme en une masse huileuse. Après 2 h. d'ébullition on dilue à l'eau et on épuise à l'éther. L'éther abandonne une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne chaude. Petits cristaux incolores. P. F. 113-113°,5. Rendement 23 gr. (= 95 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst. 0gr,1541; $CO^2$, 0,5049; $H^2O$, 0,0855. — Trouvé : C 0/0, 89.36; H, 6.21. — Calculé pour $C^{27}H^{22}O$ : C 0/0, 89.50; H, 6.07.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,7644; benzène 11gr,09; abaissement 0°,93. — Trouvé : P. M. 362. — Calculé pour $C^{27}H^{22}O$ : P. M. 366.

Les essais de préparation d'une oxime et d'une phénylhydrazone n'ont pas donné de résultat : la cétone fut retrouvée inaltérée. Le bromure de phénylmagnésium, ainsi que le chlorure de benzylmagnésium n'ont pas d'action non plus sur la cétone.

*Dédoublement de la tétraphénylpropanone par la potasse.*

On chauffe à 125-130°, pendant 3 h. 1/2 en tube scellé, 2 gr. de tétraphénylpropanone. 5 gr. de potasse et 20 cc. d'alcool. Après refroidissement, on dilue à l'eau et on épuise à l'éther.

a) *Produits de dédoublement neutres.*

La solution éthérée, séchée sur $CaCl^2$, donne par évaporation des cristaux incolores, fusibles à 92-93°; par cristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles, qui fondent également à 92-93°. Un mélange avec le triphénylméthane pur fond à la même température. Rendement 1gr,2 (= 85 0/0 de la théorie).

b) *Produits de dédoublements acides.*

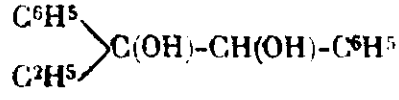
On acidule la solution aqueuse par HCl et on épuise à l'éther, L'éther abandonne par évaporation de grands feuillets brillants, fusibles à 75-76°.

Un mélange avec de l'acide phénylacétique pur ne donne pas d'abaissement du P. F. Rendement 0gr,8 (= 80 0/0 de la théorie).

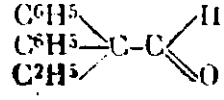
**N° 22. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (7e mémoire. Sur la déshydratation du diphényl-1.2-butane-diol 1.2 et du diphényl-1.2-méthyl-4-pentane-diol 1.2)**; par **M. A. ORÉKHOFF.**

(16.12.1918)

Le diphényl-1.2-butane-diol 1.2 (ou éthylhydrobenzoïne) :

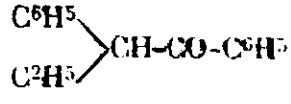


a déjà été étudié par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) ; en déshydratant ce glycol par l'acide sulfurique à 20 0/0 à chaud, ces auteurs ont obtenu un produit liquide qu'ils envisagent comme une aldéhyde diphénylbutyrique :



formée par élimination de l'oxhydryle tertiaire et migration du groupe phényle.

En reprenant cette étude et en opérant la déshydratation dans des conditions différentes (avec l'acide sulfurique concentré et à froid), je suis arrivé à des résultats qui s'écartent sensiblement de ceux rappelés ci-dessus. Le produit de déshydratation que j'ai obtenu était en partie cristallisé; la partie solide a pu être identifiée avec l'éthyldésoxybenzoïne :

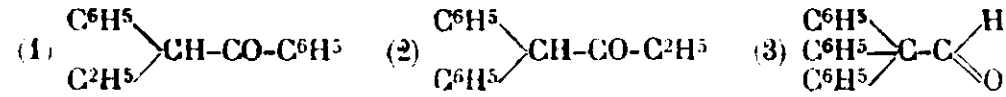


obtenue par MM. V. Meyer et Oelkers (2), en traitant la désoxybenzoïne par le bromure d'éthyle et l'éthylate de sodium.

La partie liquide a pu être dédoublée au moyen des semicarbazones (voir la partie expérimentale) en deux fractions : l'une n'était autre chose que l'éthyldésoxybenzoïne, l'autre représentait un nouvel isomère de celle-ci, fusible à 32-33°. Comme la théorie

(1) *Ann. ch. phys.* (8), 1903, t. 16, p. 243.
(2) *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1295.

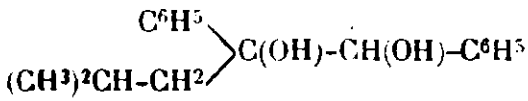
prévoit pour notre glycol trois produits de déshydratation :



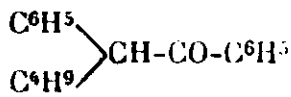
nous avons pour le nouvel isomère le choix entre les formules II et III. Malheureusement, les circonstances m'ont obligé d'interrompre mes travaux avant que j'aie pu établir la constitution de ce nouveau produit.

En tout cas, il ressort de ces essais, que la nature de l'agent déshydratant ainsi que les conditions de la réaction peuvent avoir une influence capitale sur la marche de la transposition.

Quant au 1.2-diphényl-1-méthylpentane-diol 1.2 ou isobutylhydrobenzoïne :

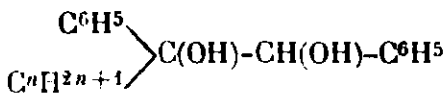


que j'ai obtenu par action du bromure d'isobutylmagnésium sur la benzoïne, les résultats de la déshydratation par $H^2SO^4$ conc. à froid ont été beaucoup plus simples. Le seul produit que j'ai pu isoler (avec un rendement de 80 0/0) était identique avec l'isobutyl-désoxybenzoïne de V. Meyer et Oelkers :



La déshydratation s'est faite, dans ce cas, sans changement de la structure du squelette carboné.

Il serait évidemment très intéressant de reprendre en détail l'étude de toute la série des glycols homologues :



pour établir les relations qui existent entre la structure du radical aliphalique et la marche de la déshydratation.

## *Partie expérimentale* (en collaboration avec M. J. Zivk)

### *Déshydratation du diphényl-1.2-butane-diol 1.2.*

On introduit 60 gr. de glycol finement pulvérisé, peu à peu dans 350 cc. de $H^2SO^4$ conc. refroidi dans la glace. L'opération dure 1 h. environ. On obtient une solution bleue foncée, qu'on laisse

reposer une 1/2 heure et qu'on verse dans 3 litres d'eau glacée. On extrait à l'éther, on sèche la solution éthérée au $CaCl^2$, on évapore le dissolvant et on distille le résidu huileux dans le vide. La presque totalité passe à 192-193° (sous 20 mm.). Rendement en produit passant à 192-193°, 50 gr. (=91 0/0 de la quantité théorique).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1844 ; $CO^2$, 0gr,5782 ; $H^2O$, 0gr,1167. — Trouvé : C 0/0, 85.51 ; H, 7.08. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$ : C 0/0, 85,71 ; H, 7.14.

*Cryoscopie dans le benzène.* — Subst. 0gr,3053 ; benzène 9gr,187 ; abaissement 0°,80. — Trouvé : P. M. = 212. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$ : P. M. = 224.

Abandonné plusieurs jours à lui-même, le liquide distillé se prend en une masse cristalline, imprégnée d'huile. On l'étend sur une assiette poreuse, qui absorbe rapidement les parties liquides. On obtient ainsi 12 gr. d'une masse cristalline. P. F. 53-56°. Cristallisée dans l'alcool, elle donne des aiguilles fusibles à 56-57°. Un mélange de ce produit avec l'éthyl-désoxybenzoïne fond également à 56-57°.

Pour compléter l'identification nous avons préparé les semicarbazones des deux produits. Ces dernières se présentent, après cristallisation dans l'alcool, sous forme de cristaux durs, fusibles à 159-161° (ramollissement vers 157°). Un mélange des deux semicarbazones n'accuse pas d'abaissement du P. F.

*Analyse.* — Subst., 0gr,2001 ; $CO^2$, 0gr,5339 ; $H^2O$, 0gr,1194. Subst., 0gr,1992 ; N, 27cc,3 à 23° et sous 726 mm. — Trouvé : C 0/0, 72.77 ; H, 6.67 ; N, 15.10. — Calculé pour $C^{17}H^{19}N^3O$ : C 0/0, 72.60 ; H, 6.76 ; N, 14.94.

### *Examen de la partie liquide du produit de transposition.*

L'assiette poreuse sur laquelle la substance avait été séchée, fut brisée en petits morceaux et épuisée à l'éther. L'extrait éthéré donne, après l'élimination de l'éther, une huile jaune, qui distille à 192-193° (20 mm.). Rendement 35 gr.

10 gr. de ce produit huileux furent dissous dans 25 cc. d'alcool et mélangés avec une solution de 10 gr. de chlorhydrate de semicarbazide avec 15 cc. d'eau et ensuite avec une solution de 10 gr. d'acétate de soude dissous dans 20 cc. d'alcool. Le mélange fut chauffé à reflux 1 heure. Par refroidissement des aiguilles incolores se séparent qui, filtrées et séchées, fondent à 190-192°. Rendement 7gr,8. Recristallisée dans l'alcool (où elle est très peu soluble), la nouvelle semicarbazone fond à 191-192°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1671 ; N, 22cc,4 à 22° et sous 734 mm. — Trouvé : N 0/0, 14.98. — Calculé pour $C^{17}H^{19}N^3O$ : N 0/0, 14.94.

Le filtratum alcoolique de cette semicarbazone fut versé dans l'eau ; il se sépare une huile épaisse, qui cristallise au bout de quelque temps. Rendement en ce produit 4gr,7. Par une cristallisation fractionnée dans l'alcool, nous avons réussi à le dédoubler en semicarbazone de l'éthyldésoxybenzoïne (P. F. 159-161°) et en la nouvelle semicarbazone P. F. 191-192°. Ces deux fractions sont en proportion égale, 10 gr. de produit huileux ont, en résumé, donné :

| | | |
|---|---|---|
| *a*) Semicarbazone de l'éthyldésoxybenzoïne..... | | 2gr,35 |
| *b*) Nouvelle semicarbazone..... | 7,8 + 2,35 = | 10,15 |

Si nous calculons les semicarbazones en produits carboxylés nous arrivons aux rapports suivants :

50 gr. de produit de transposition contiennent :

| | | |
|---|---|---|
| *a*) Éthyldésoxybenzoïne directement cristallisée. | 12gr | |
| Éthyldésoxybenzoïne de la semicarbazone... | 6,9 | |
| Total..... | 18,9 | soit 40 0/0 env. |
| *b*) Nouvel isomère, à partir de la semicarbazone. | 30,6 | soit 60 0/0 env. |

*Saponification de la semicarbazone P. F. 191-192°.*

On chauffe à reflux 5 gr. de semicarbazone pure avec 15 cc. de $H^2SO^4$ dilué de 100 cc. d'eau. La semicarbazone se transforme rapidement en une huile incolore. Après une 1/2 heure d'ébullition, on laisse refroidir et on épuise à l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient une huile qui cristallise au bout de quelque temps. P. F. du produit séché sur une assiette poreuse 32-33°. Rendement 3gr,6.

*Analyse.* — Subst, 0gr,1246 ; $CO^2$, 0gr,3913 ; $H^2O$, 0gr,0782. — Trouvé : C 0/0, 85.65 ; H, 7.02. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O$ : C 0/0, 85.71 ; H, 7.12.

*Diphényl-1.2-méthyl-4-pentane-diol 1.2 :*

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 \end{cases}$$

On introduit peu à peu 63gr,6 de benzoïne dans une solution de bromure d'isobutylmagnésium, préparée avec 23 gr. de Mg et 126 gr. de $C^4H^9.Br$. Après le traitement habituel, on obtient le glycol sous forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans le toluène. On obtient ainsi des prismes incolores,

qui fondent peu nettement entre 101 et 109°. Malgré de nombreuses cristallisations dans divers dissolvants, nous ne sommes pas arrivés à un P. F. plus net.

*Analyse.* — Subst. 0gr,1804; $CO^2$, 0gr,5303; $H^2O$, 0gr,1292. — Trouvé : C 0/0, 80.17; H, 8.01. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^2$ : C 0/0, 80.00; H, 8.14.

*Déshydratation du glycol.*

On introduit peu à peu, dans l'espace d'une heure, 22 gr. de glycol dans 100 cc. de $H^2SO^4$ conc. refroidi dans la glace. On laisse ensuite reposer une heure, on verse dans 1 litre d'eau glacée et on reprend par l'éther. La solution éthérée donne par évaporation une huile qu'on distille dans le vide. Presque tout passe à 199-202° (sous 25 mm.) sous forme d'une huile incolore, qui se solidifie aussitôt. Rendement 16 gr. (=80 0/0 de la théorie). Par cristallisation dans l'alcool on obtient des beaux prismes fusibles à 77°,5-78°.

Un mélange de ce produit avec l'isobutyldésoxybenzoïne pure fond à la même température.

**N° 23. — Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α-glycols (8e mémoire). Sur la constitution du produit de déshydratation du triphényl-glycol**; par **A. ORÉKHOFF.**

(6.I.1919)

La déshydratation du triphényl-glycol $(C^6H^5)^2C(OH)-CH(OH)-C^6H^5$ a déjà été étudiée par plusieurs auteurs. Gardeur (1) a effectué cette réaction au moyen d'acide bromhydrique et du chlorure de zinc, Mc Kenzie et Wren (2) à l'aide d'acide chlorhydrique fumant, ainsi que du chlorure de thionyle, Tiffeneau (3), enfin, à l'aide d'acide sulfurique à 20 0/0.

Tous ces auteurs ont obtenu le même produit, P. F. 135-136°, possédant la composition $C^{20}H^{16}O$.

Les avis sur la constitution de ce composé étaient divisés : tandis que Gardeur et Klingemann (4) l'envisageaient comme triphényl-éthanone $(C^6H^5)^2CH-CO-C^6H^5$, Biltz (5) le tenait pour l'alcool vinylique correspondant $(C^6H^5)^2C=C(OH)-C^6H^5$.

(1) *Bl. Acad. Belge* (3), 1896, t. 34, p. 67.
(2) *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 474.
(3) *C. R.*, 1908, t. 146, p. 31.
(4) *Ann. Chem.*, t. 275, p. 88.
(5) *B. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 1952; 1896, t. 29, p. 5080; 1899, t. 32, p. 650. — *Ann. Chem.*, 1897, t. 296, p. 220.

En 1906, M. Kohler (1) a fait paraître un mémoire, dans lequel il démontre que la formule vinylique doit être rejetée : le produit en question réagit avec $C^6H^5.Mg.Br$ d'une manière normale, sans dégagement d'éthane, en donnant l'alcool tertiaire correspondant.

Malheureusement, le mémoire de M. Kohler est resté inaperçu ou inexactement interprété et les auteurs plus récents (2), qui ont préparé le même produit par d'autres voies, le décrivent toujours comme « alcool triphényl-vinylique » (3).

Au cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion d'étudier l'action de $C^6H^5.MgBr$ et de $C^6H^5.CH^2.Mg.Cl$ sur la substance en question. Les résultats auxquels je suis arrivé confirment complètement la manière de voir de M. Kohler : les réactions se font d'une manière tout à fait normale, avec production des alcools tertiaires correspondants, d'après les schémas suivants :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}MgBr \rightarrow (C^6H^5)^2CH\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2$$

et

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}MgCl$$

$$\rightarrow (C^6H^5)^2CH\text{-}C(OH)\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{cases}$$

La constitution du premier de ces alcools (tétraphényléthanol symm.) est démontrée premièrement par sa transformation facile en tétraphényléthylène, et deuxièmement par le fait qu'on obtient le même alcool en faisant réagir $C^6H^5.MgBr$ sur le chlorure de l'acide diphényl-acétique :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}COCl + 2\,C^6H^5\text{-}MgBr \rightarrow (C^6H^5)^2CH\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2$$

Ces faits ne laissent aucun doute sur la constitution du produit de déshydratation du triphényl-glycol : cette substance doit être considérée comme triphényl-éthanone $(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, tandis que « l'alcool triphényl-vinylique » doit être rayé de la liste des individus chimiques.

Il est à signaler que, dans ce cas, la déshydratation du glycol se fait sans changement de la structure du squelette carboné.

(1) *Am. Chem. Journ.*, 1906, t. 36, p. 192.

(2) Staudinger, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 1148; Anschütz et Fossler, *Ann. Chem.*, 1909, t. 368, p. 92; Mc Kenzie et Wren, *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 474.

(3) Mme Ramart-Lucas (*Ann. chim. phys.* (8), t. 30, p. 65-66) dans l'action du chlorure de diphénylacétyle sur le benzène en présence de $AlCl^3$ a obtenu deux produits $C^{20}H^{16}O$ ; l'un fusible à 136° et l'autre fusible à 93-94°. Ce dernier fournit la même oxime fusible à 182° que celle obtenue par Kohler avec le produit F. 136°. Très vraisemblablement il s'agit de deux modifications de la même cétone ; on sait que la benzophénone présente une particularité analogue.

*Partie expérimentale. Déshydratation du triphénylglycol* (1).

On introduit par petites parties 25 gr. de glycol pulvérisé dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace. On laisse reposer une heure à la température ordinaire et on verse dans 500 cc. d'eau glacée en triturant énergiquement la masse qui se dépose. On obtient une poudre jaune claire qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique. P. F. 135-136°.

Rendement en triphényléthanone 85-90 0/0 de la théorie.

*Action du bromure de phénylmagnésium sur la triphényléthanone.*

*Tétraphényléthanol sym.* :

$(C^6H^5)^2CH-C(OH)(C^6H^5)^2$

On introduit peu à peu 27 gr. de triphényléthanone bien sèche, dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 7gr,2 de Mg et 47 gr. de $C^6H^5$-Br, on chauffe 2 h. au B.-M. et on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique. Le tétraphényléthanol se dépose en forme d'une poudre cristalline; on filtre, on lave à l'éther et on fait cristalliser dans le benzène bouillant. On obtient ainsi de petites aiguilles incolores, fusibles à 235-236°, peu solubles dans l'alcool et le benzène froid, presque insolubles dans l'éther et la ligroïne.

Rendement 10 gr. (=27 0/0 de la théorie).

*Analyse.* — Subst., 0gr,1864 ; $CO^2$, 0gr,6083 ; $H^2O$, 0gr,1072. — Trouvé : C 0/0, 89.04; H, 6.43. — Calculé pour $C^{26}H^{20}O$ : C 0/0, 89.14 ; H. 6.28.

*Action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure de l'acide diphénylacétique* (2).

On laisse couler goutte à goutte une solution éthérée de 23 gr. de chlorure de l'acide diphénylacétique dans une solution de $C^6H^5$.MgBr, préparée avec 6 gr. de Mg et 39 gr. de $C^6H^5Br$. La réaction est très vive ; finalement on chauffe 1 h. au B.-M. et on décompose de la manière usuelle. On obtient une poudre cristal-

(1) Le triphénylglycol a été préparé par la méthode d'Acree (*D. ch. G.*, 1904. t. 37, p. 2754) en employant 2 mol. 1/2 d'organomagnésien pour 1 mol. de benzoïne, on obtient un rendement de 75-80 0/0 de la théorie.

(2) Pour la préparation de ce chlorure, voir STAUDINGER, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 1620.

line, insoluble dans l'éther qui fond, après une cristallisation dans le benzène, à 235-236° et qui est identique avec le tétraphényléthanol décrit plus haut. Un mélange des deux produits fond à la même température.

Rendement 6gr,5.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1145; $CO^2$, 0gr,3732; $H^2O$, 0gr,0674. — Trouvé : C 0/0, 88.90; H, 6.58. — Calculé pour $C^{20}H^{22}O$ : C 0/0, 89.14; H, 6.28.

De l'eau mère éthérée du tétraphényléthanol, nous avons pu retirer 10gr,5 de triphényléthanone, identifiée par son P. F. 135-136° ainsi que par l'analyse.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1318; $CO^2$, 0gr,4368; $H^2O$, 0gr,0743. — Trouvé : C 0/0, 88.37; H, 6.17. — Calculé pour $C^{20}H^{16}O$ : C 0/0 88.23; H, 5.88.

### *Déshydratation du tétraphényléthanol.*

On chauffe 2 gr. de tétraphényléthanol avec 25 cc. de chlorure d'acétyle 5 h. au B.-M., on verse dans l'eau et on fait cristalliser le produit précipité dans le benzène chaud. On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 220-221°. Un mélange avec du tétraphényléthylène préparé par une autre voie fond également à 220-221°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1798; $CO^2$, 0gr,6201; $H^2O$, 0gr,1008, — Trouvé : C 0/0, 94.06; H, 6.25. — Calculé pour $C^{20}H^{20}$ : C 0/0, 93.98; H, 6.02.

### *Action du chlorure de benzylmagnésium sur la triphényléthanone.*

#### *Tétraphényl-1.1.2.3-propanol-2* :

$(C^6H^5)^2CH-C(OH)(C^6H^5)(CH^2-C^6H^5)$

En introduisant peu à peu 27 gr. de triphényléthanone dans une solution éthérée de $C^6H^5.CH^2.MgCl$ (préparée avec 7gr,2 de Mg et 38 gr. de $C^6H^5.CH^2Cl$) et en chauffant quelques heures au B.-M., on obtient après le traitement habituel, un produit cristallisant dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 135-136° et facilement soluble dans le benzène et l'alcool, plus difficilement dans la ligroïne. Un mélange avec la triphényléthanone se ramollit vers 105° et fond entre 115-120°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,2004; $CO^2$, 0gr,6546; $H^2O$, 0gr,1192. — Trouvé : C 0/0, 89.08; H, 6.65. — Calculé pour $C^{27}H^{24}O$ : C 0/0, 89.01; H, 6.59.

Laboratoire du Professeur Guye, Université de Genève (1)

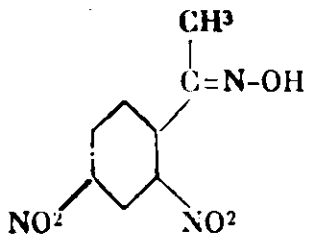
(1) Je suis heureux de remercier ici M. le Professeur Guye de l'hospitalité qu'il m'a offerte dans son laboratoire, et grâce à laquelle j'ai pu effectuer toutes les recherches publiées ici sur les transpositions. A. Orékhoff.

## N° 24. — Cyclisation par élimination d'un groupe nitro ; par M. S. REICH et Mlle V. NICOLAEVA.

(19.1.1919)

Dans des communications précédentes (1), l'un de nous a montré, avec la collaboration de M. G. Gaigailian et de Mlle B. Turkus que les *hydrazones des aldéhydes 2.6-dinitrobenzoïque, 2-nitro 6-chlorobenzoïque, 2-nitro-6-bromobenzoïque* et *2.4.6-trinitrobenzoïque* perdent une molécule d'acide nitreux sous l'influence d'un alcali et se convertissent par cyclisation en des dérivés de l'*isindazol* ; mais que l'*hydrazone de l'aldéhyde 2.4-dinitrobenzoïque* n'est pas susceptible d'une pareille réaction. Les considérations d'ordre stéréochimique (2) faites pour expliquer l'exception de cette dernière hydrazone ont conduit à la conclusion que l'*hydrazone de la 2.4-dinitroacétophénone* devrait pouvoir se cycliser par perte d'acide nitreux, ce que l'expérience a pleinement confirmé.

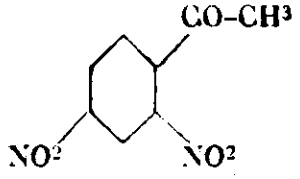
OXIME DE LA 2.4-DINITRO-ACÉTOPHÉNONE :




Nous l'avons préparée par l'action du nitrite d'amyle sur le *2.4-dinitro-éthylbenzène* en présence d'alcoolate de sodium. On dissout dans l'alcool absolu des quantités équimoléculaires de dinitroéthylbenzène et de nitrite d'amyle, on refroidit à 0°, et on ajoute par petites portions de l'alcoolate de sodium (1 atome de sodium pour 1 mol. de dinitroéthylbenzène). La solution se colore aussitôt en rouge-brun et une masse brune se dépose. Après quelques heures on ajoute un excès d'eau et on filtre pour séparer les produits secondaires insolubles. Lorsqu'on acidifie la liqueur, l'oxime se précipita en flocons. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elle se présente en beaux prismes jaunes, fusibles à 124°.

(1) *D. ch. G.*, 1913, t. 46. p. 238 ; *Bull.* (4), t. 21, p. 107 et 113.
(2) *Bull.*, t. 21, p. 113.

2.4-DINITRO-ACÉTOPHÉNONE :

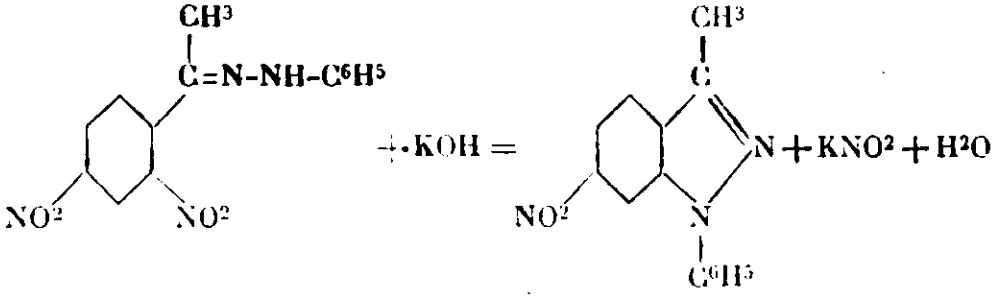



On chauffe la dinitro-acétophénone-oxime pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique à environ 15 0/0. On ajoute ensuite de l'eau et on épuise à l'éther. La solution est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée. La cétone reste alors sous la forme d'un liquide huileux jaunâtre, qui ne se solidifie pas, même après trois mois de repos.

La *phénylhydrazone de la 2.4-dinitro-acétophénone* cristallise dans l'alcool en belles aiguilles rouge-brun fusibles à 165-166°.

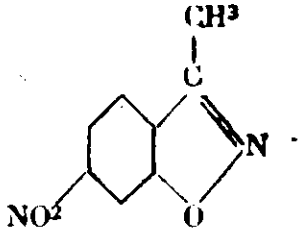
MÉTHYL-PHÉNYL-NITRO-ISINDAZOL

La réaction qui donne naissance à cet indazol doit être représentée par l'équation suivante :

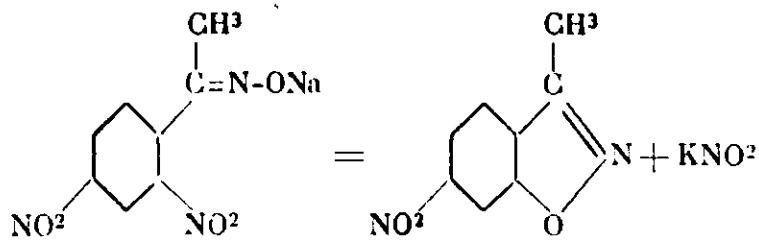



Lorsqu'on ajoute, à froid, de la soude aqueuse à la solution alcoolique de la phénylhydrazone de la 2.4-dinitroàcétophénone, la couleur rouge de cette solution passe aussitôt au bleu, puis au vert et devient enfin jaune. Ces changements de couleur se produisent très rapidement. Par addition d'eau, le composé isindazolique se dépose. Après cristallisation dans l'alcool dilué, il se présente en paillettes jaunâtres, fusibles à 139-140°.

MÉTHYL-NITRO-INDOXAZÈNE :



L'oxime qui sert de point de départ à la préparation des corps précédents, n'est obtenue (par l'action du nitrite d'amyle sur le dinitro-éthylbenzène) qu'avec un rendement relativement faible (20-30 0/0). Cela vient de la formation de produits accessoires. Parmi ceux-ci, nous avons isolé un méthyl-nitro-indoxazène, qui se forme grâce à une cyclisation de l'oxime. Cette cyclisation a lieu, ici aussi, avec départ d'acide nitreux :




La masse qui constitue les produits secondaires de la préparation de l'oxime renferme trois corps ayant respectivement les points de fusion 200, 114 et 63°. Pour les séparer on dissout la masse dans l'alcool à chaud. Par refroidissement, le corps fusible à 200° cristallise. Les eaux mères sont concentrées; on obtient alors des cristaux fusibles à 95-102° et par une nouvelle concentration des cristaux présentant le point de fusion de 63°.

La fraction intermédiaire qui est la plus abondante, est purifiée par cristallisation dans l'alcool. C'est le méthyl-nitro-indoxazène. Il se présente en cristaux jaunâtres, fusibles à 114°. Nous n'avons pas étudié les deux autres produits.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.)

## N° 25. — Dosage de l'arsenic dans les composés cacodyliques volatils; par L. C. MAILLARD.

(24.1.1919)

Au cours d'une récente série de recherches, j'ai dû effectuer le dosage de l'arsenic dans diverses substances *volatiles* appartenant au groupe du cacodyle, ou dans des substances dont la décomposition engendre facilement des produits *volatils* du même groupe. Des précautions spéciales s'imposent évidemment pour ne pas laisser échapper l'arsenic dans l'atmosphère, et pour éviter des erreurs qui s'approcheraient aisément de la totalité.

Dans les études par lesquelles Bunsen établissait, il y a trois quarts de siècle, la constitution du radical cacodyle et de ses dérivés, ce savant n'avait pu réaliser sans pertes l'oxydation de l'arsenic que par la voie sèche, à la faveur de la chaleur rouge

appliquée aux substances placées dans un tube à combustion garni d'un oxyde comburant convenable. Bunsen renonçait à l'oxyde de cuivre à cause de la difficulté d'une bonne séparation ultérieure du cuivre et de l'arsenic par la voie de sulfures; il employait l'oxyde de zinc, et surtout celui de nickel préparé par calcination du sulfate pur. La combustion à l'oxyde de nickel ne servait d'ailleurs qu'au dosage de l'arsenic seul, sans prétendre fournir en même temps les chiffres du carbone et de l'hydrogène, éléments qui ne sont pas complètement oxydés dans ces conditions.

Dans la méthode de Bunsen on dissout par l'eau régale le contenu du tube à combustion; on chasse l'acide nitrique en présence d'un excès d'acide sulfurique, on reprend par l'eau, et dans la solution acide filtrée on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

A la méthode par voie sèche de Bunsen, j'ai été conduit à substituer une *méthode par voie humide* qui a deux avantages. Elle remplace la grille à combustion par un simple flacon à l'émeri de 100 à 200 cc. D'autre part, tous les laboratoires, même à Paris, ont pu constater combien il était difficile, pendant la guerre, de chauffer convenablement une grille à combustion, par suite du faible pouvoir calorifique et de l'insuffisance de pression du gaz d'éclairage; de cette grille il ne peut être même question dans les sommaires installations de fortune dont nous disposions en campagne. Or, ma méthode par voie humide n'exige qu'une simple lampe à alcool (ou une petite flamme de gaz).

Cette méthode par voie humide se pratique en deux temps, dont le second a déjà attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Nous allons examiner successivement : 1° la transformation quantitative de la substance volatile en une substance fixe plus maniable, laquelle n'est autre que l'acide cacodylique; 2° l'extraction quantitative de l'arsenic contenu dans l'acide cacodylique; 3° la complication éventuelle que pourrait introduire la présence de certaines substances étrangères, en particulier des chlorures; 4° un exemple résumant les diverses circonstances précédentes, et qui servira de contrôle expérimental.

## I. — Transformation de la substance volatile en acide cacodylique fixe.

On sait avec quelle facilité le cacodyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>As\text{-}As<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, et ses dérivés, fixent l'oxygène pour aboutir à l'acide cacodylique

$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>As<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$, lequel est au contraire une molécule très résistante et stable dans les conditions ordinaires. L'acide cacodylique a l'avantage, précieux à divers points de vue, de n'être ni volatil, ni odorant, ni toxique.

Aussi avais-je pris la précaution, dans toutes mes recherches où pouvaient intervenir des substances à structure cacodylique, de forcer les produits gazeux s'échappant des appareils à traverser des laveurs contenant des oxydants convenables. Dans cette pratique courante, le *mélange chromique*, obtenu par addition d'acide sulfurique à une solution aqueuse de bichromate de potassium, m'a donné d'excellents résultats : les produits gazeux traversant ce réactif, modérément chauffé, étaient instantanément et totalement désodorisés. Ce petit dispositif est à recommander dans les laboratoires où l'on étudie des substances du groupe.

Cependant, le mélange chromique ne doit pas être employé en vue du but analytique que vise la présente note. La grande quantité de bisulfate de potassium (provenant du bichromate) que contient dans ce cas l'essai donne lieu, lors du chauffage ultérieur, à des soubresauts qui se traduisent par des projections et des pertes. D'autre part, la coloration vert foncé qui résulte de la réduction du mélange chromique lors de l'oxydation de la molécule organique, empêche de suivre ultérieurement les progrès de la destruction de cette même matière organique et de reconnaître la fin de l'opération. En remplaçant le mélange chromique par l'*acide* chromique seul on échapperait à l'inconvénient du sel potassique, mais non à celui de la coloration qui est rédhibitoire.

Parmi les oxydants incolores qui se présentent à l'esprit, l'acide persulfurique a retenu mon attention, employé sous la forme de *persulfate d'ammonium* $S^2O^8(NH^4)^2$, qui a l'avantage de n'introduire inutilement aucun métal fixe et encombrant.

L'opération est d'une simplicité et d'une commodité remarquables. On choisit un flacon à l'émeri fermant aussi bien que possible, et d'une capacité voisine de 150 cc. par exemple ; on y introduit du persulfate en quantité plus que suffisante (3 gr.) pour oxyder le dérivé cacodylique que contiendra la prise d'essai, puis 30 cc. d'eau pour dissoudre le persulfate, et enfin 10 cc. d'acide sulfurique. D'autre part, on a prélevé une prise d'essai de quelques décigrammes et telle que la quantité de sulfure d'arsenic ou de pyroarséniate de magnésium qui en proviendra se prête, d'après la teneur en arsenic prévue, à une bonne pesée ; la prise d'essai est pesée, s'il s'agit d'un liquide, dans une petite ampoule scellée

comme pour les combustions, et s'il s'agit d'un solide dans un petit tube, après qu'on s'est assuré qu'ampoule ou tube franchiront aisément le goulot du flacon.

On laisse glisser doucement l'ampoule ou le petit tube dans le flacon tenu incliné, et on place le bouchon mouillé d'une goutte d'eau pour assurer l'occlusion. Saisissant le flacon par le goulot, de telle manière que la paume de la main empêche le bouchon de se soulever, on imprime les secousses qu'il faut pour vider progressivement le petit tube, ou pour briser l'ampoule dont le liquide est ensuite peu à peu dispersé au sein de la solution persulfurique. Dès que la substance a totalement disparu *et que l'atmosphère du flacon, d'abord un peu nuageuse, est redevenue limpide*, on peut ouvrir le flacon : toute odeur cacodylique a disparu jusqu'à la dernière trace. On peut dès ce moment ajouter directement dans le flacon 10 cc. d'acide nitrique (fumant si possible) qui servira à l'attaque ultérieure de l'acide cacodylique.

La formation de l'acide cacodylique dans ces conditions n'est pas une simple hypothèse. J'ai pris soin de la contrôler effectivement à partir du *chlorure de cacodyle* : le produit de l'oxydation persulfurique, débarrassé au bain-marie du chlore dont il sera question plus loin, puis de la majeure partie de l'acide sulfurique par neutralisation sodique partielle et précipitation du sulfate de sodium au moyen de l'alcool, est débarrassé du reste de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le filtrat acide donne, par concentration et cristallisations, d'abondants cristaux d'*acide cacodylique*, faciles à reconnaître par leur point de fusion 200° (au bloc) et par l'intense odeur de cacodyle que dégage leur solution inodore, après quelques minutes de contact avec le réactif hypophosphoreux de Bougault.

La transformation du chlorure de cacodyle *volatil* en acide cacodylique *fixe* peut se formuler de la manière suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>As\text{-}Cl + H^2O + O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>As\!<\!\!\begin{matrix} \!\!=\!\!O \\ OH \end{matrix} + HCl$$

## II. — Extraction de l'arsenic contenu dans l'acide cacodylique.

Cette deuxième partie de l'opération est déjà connue. M. Denigès en particulier, a constaté (1) que l'arsenic peut être retrouvé intégralement dans le produit de destruction des cacodylates par la méthode nitro-sulfurique telle qu'il l'applique habituellement,

(1) G. Denigès, *Précis de Chimie analytique*, 4e éd., 1913, p. 389.

c'est-à-dire poussée jusqu'à destruction complète de la matière organique. On se ferait d'ailleurs de singulières illusions si l'on pensait qu'il est facile de retrouver intégralement l'arsenic dans des opérations de ce genre, où de grandes précautions sont nécessaires pour éviter les pertes ou du moins pour les empêcher d'atteindre un taux rédhibitoire. Le lecteur se reportera avec profit à un intéressant mémoire de M. L. Barthe (1), paru pendant la guerre et dont je n'ai eu connaissance que postérieurement à l'exécution de mes propres recherches, mais où j'ai été heureux de trouver des appréciations tout à fait conformes à ce que j'ai cru observer de mon côté.

Pour l'application de la méthode nitro-sulfurique, je n'ai employé ni la capsule d'assez grande dimension (1 litre) dont se sert M. Denigès (voir son *Précis*, p. 382), ni l'ingénieux flacon-siphon par lequel il assure (p. 382) le renouvellement automatique de l'acide azotique pendant la minéralisation. J'avais appris, sur le front, à me contenter d'une simple capsule de 9-10 centimètres de diamètre, avec un entonnoir ayant 1 centimètre en moins de diamètre et auquel on ne fait subir aucune amputation de la tige : c'est avec ce modeste appareil que j'avais fait, en campagne, un certain nombre d'expertises, à propos notamment de maints bonbons dits « empoisonnés ».

Ce dispositif m'a paru très suffisant pour traiter des échantillons de petit volume : pour achever l'analyse des substances cacodyliques, il suffit de verser dans une telle capsule le contenu et les lavages du flacon où a eu lieu l'oxydation persulfurique. On chauffe d'abord très doucement (au bain-marie si l'on veut) pour chasser la majeure partie de l'eau, puis on achève l'attaque à la manière ordinaire, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique, au moyen d'un petit tube effilé qui s'engage aisément dans la tige de l'entonnoir renversé.

Après destruction complète, on chasse l'excès d'acide nitrique, d'abord en versant de l'eau dans la capsule et l'évaporant par un chauffage modéré : ce n'est qu'après avoir répété plusieurs fois cet entraînement par la vapeur d'eau, qu'il convient de chauffer jusqu'à émission de vapeurs blanches l'acide sulfurique restant dans la capsule, et cette précaution a pour but d'éviter les pertes en arsenic ou de les limiter à un minimum tolérable. Enfin, dans

(1) L. Barthe : Sur la caractérisation et le dosage de l'arsenic dans les molécules organiques seules ou mélangées à des matières organisées (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, août-décembre 1914, t. 54, p. 340-348). — Voir aussi : L. Barthe, *Toxicologie chimique*, Paris, Vigot, 1918, p. 146-148.

la solution sulfurique étendue d'eau, on précipite l'arsenic sous forme de sulfure, soit avec les précautions voulues pour pouvoir peser ce sulfure lui-même, soit pour l'oxyder en acide arsénique, précipiter l'arséniate ammoniaco-magnésien et peser à l'état de pyroarséniate de magnésium.

### III. — Cas de la présence du chlore.

La présence du chlore, soit dans la molécule même à analyser, soit dans d'autres substances qui y seraient mêlées, sous forme de chlorures par exemple, soulève une objection éventuelle.

En pareil cas, lorsqu'on débouche le petit flacon où vient d'avoir lieu l'oxydation persulfurique, on perçoit une odeur de chlore bien nette, et le liquide peut présenter une légère coloration jaune verdâtre, qui s'accentue ainsi que l'odeur lorsqu'on chauffe le liquide. On doit songer à l'entraînement possible de l'arsenic par ce dégagement du chlore, la formation du chlorure d'arsenic étant connue au point que certaines méthodes de dosage reposent précisément sur la distillation, en présence d'acide chlorhydrique, de divers matériaux arsénifères.

Il m'a semblé, toutefois, que ce risque serait diminué dans une large mesure si l'on réalisait l'expulsion de l'acide chlorhydrique, sous forme de chlore gazeux, dans un liquide riche en eau et capable ainsi de maintenir en dissociation hydrolytique le trichlorure d'arsenic qui tendrait à se former : c'est le cas du liquide contenu dans le flacon et qui se compose de 30 cc. d'eau pour 10 cc. d'acide sulfurique. De plus j'ajoutais, comme je l'ai dit, 10 cc. d'acide nitrique rouge, pour maintenir en milieu très oxydant l'arsenic qui se détacherait de la molécule cacodylique, et le faire passer sous la forme arsénique.

Il ne restait qu'à soumettre ces prévisions au contrôle expérimental.

### IV. — Contrôle expérimental : analyse du chlorure de cacodyle.

Pour contrôler d'un seul coup les divers points de la méthode, et répondre en même temps à l'objection éventuelle née de la présence du chlore, il m'a semblé qu'un très bon exemple serait celui du *chlorure de cacodyle* (chlorodiméthylarsine $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>AsCl$).

Cette substance a été préparée au laboratoire même, en distillant avec HCl concentré le chloromercurate d'oxyde de cacodyle obtenu à partir de la liqueur de Cadet. Le distillat recueilli était

débarrassé, par le carbonate de chaux en fragments, de l'acide chlorhydrique entraîné, décanté, et redistillé deux fois sur chlorure de calcium. Le liquide passait entièrement à point fixe 107-108°; pour le contrôle de son identité et de sa composition, il a été soumis au dosage du chlore.

*Dosage du chlore.* — Le chlorure de cacodyle est introduit dans une petite ampoule tarée du modèle employé pour les combustions. L'ampoule, scellée et pesée, est introduite dans un flacon contenant à l'avance 50 cc. de soude caustique à 10 0/0 environ (soude exempte de chlore, ou dont la teneur en chlore aura été déterminée); on brise l'ampoule, au sein de la soude, au moyen d'une baguette qu'on lave d'un jet de pissette, puis on bouche le flacon. On agite de temps en temps : les gouttelettes de chlorure de cacodyle se dissolvent peu à peu (un quart d'heure environ); pour plus de sécurité, on laisse en contact pendant 12 heures environ.

Le contenu du flacon et les lavages sont alors transférés dans une capsule de porcelaine placée au bain-marie sous une hotte fonctionnant bien, pour chasser (1) l'oxyde de cacodyle qui a pris naissance dans la réaction :

$$2(CH^3)^2AsCl + 2NaOH = 2NaCl + [(CH^3)^2As]^2O + H^2O$$

Lorsque le contenu de la capsule est à peu près sec, on y remet un peu d'eau, à deux reprises, pour parfaire l'entraînement des vapeurs cacodyliques. Finalement on reprend par l'eau, on porte à un volume connu (ici 250 cc.) dont on prend une partie aliquote (ici 50 cc.) qu'on acidifie par l'acide nitrique pour y doser le chlore par l'argent décinormal et le sulfocyanate.

I. — $1^{gr},2849$ de chlorure de cacodyle ont fourni le chlore nécessaire à la précipitation de $92^{cc},0$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},3261$ de chlore. — Cl = 25.38 0/0.

II. — $1^{gr},6037$ de chlorure de cacodyle ont fourni le chlore nécessaire à la précipitation de $114^{cc},5$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},4059$ de chlore. — Cl = 25.30 0/0.

La teneur calculée pour la molécule $(CH^3)^2AsCl = 140.5$ étant 25.23 0/0, on a :

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Chlore 0/0..... | 25.23 | 25.38 | 25.30 |

La substance est donc pure, ou seulement accompagnée de

(1) Si l'on néglige de chasser l'oxyde de cacodyle, il semble que le moment de l'apparition de la teinte rouge du sulfocyanate ferrique, lors du titrage, soit plus difficile à déterminer exactement.

traces d'acide chlorhydrique, mais non d'oxychlorure de cacodyle.

*Dosage de l'arsenic.* — Après l'oxydation persulfurique du chlorure de cacodyle, telle qu'elle a été décrite plus haut, et la destruction nitro-sulfurique de la molécule organique, poussée jusqu'à décoloration parfaite du liquide sulfurique (1), l'arsenic est passé intégralement à l'état d'acide arsénique : on pourrait donc, après dilution, faire directement la précipitation de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

Cependant, j'ai tenu à envisager le cas où le liquide sulfurique de destruction, provenant de matériaux complexes, pourrait lui-même offrir une composition complexe et renfermer peut-être des molécules organiques incomplètement détruites. En pareil cas, on pourrait hésiter à faire agir directement la mixture magnésienne, et l'on préférerait pour plus de sécurité, isoler d'abord l'arsenic à l'état de sulfure, puis le réoxyder en acide arsénique et le précipiter enfin à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Ces manipulations multiples risquant d'occasionner des erreurs à chaque étape, j'ai tenu à ce que le cycle complet en fût parcouru dans les essais de contrôle.

Après la destruction nitro-sulfurique, le liquide parfaitement décoloré est donc largement additionné d'eau, dans la capsule même, et cette eau est chassée au bain-marie, opération répétée à trois reprises, pour éliminer autant que possible les acides nitrique et nitreux, et terminée par un chauffage à feu nu jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches. Le résidu, repris par l'eau et largement étendu, est additionné de quelques gouttes de bisulfite pour réduire l'acide arsénique à l'état arsénieux ; la solution, légèrement chauffée, est saturée d'hydrogène sulfuré, à l'action duquel on l'abandonne, en flacon bouché, pendant 12 ou 24 heures.

Le sulfure $As^2S^3$, mélangé de soufre, est alors recueilli, lavé à l'eau saturée de $H^2S$, puis redissous dans l'ammoniaque et filtré pour écarter l'excès de soufre ; la solution ammoniacale est évaporée à sec au bain-marie, dans une capsule. Lorsque cette capsule, qui contient tout le sulfure d'arsenic, est refroidie, on la couvre d'un entonnoir renversé, puis on y verse 15 cc. d'un mélange *froid* de 1 vol. d'acide sulfurique pur pour 2 vol. d'acide nitrique, et on place la capsule sur un bain-marie froid dont on élève lentement la température. La réaction est quelquefois assez vive ; lorsqu'elle est à peu près calmée, on ajoute encore 15 cc. du

(1) Cette opération est toujours délicate. Il faut avoir soin de limiter la chauffe à ce qui est vraiment nécessaire, toute chauffe trop intense ou trop prolongée pouvant entraîner des pertes, souvent notables, d'arsenic.

mélange nitro-sulfurique, et on laisse digérer au bain-marie ; en 3 ou 4 heures tout le sulfure est oxydé, et il ne reste que très peu de soufre. On chauffe alors à feu nu sur une très petite flamme, pour chasser l'acide nitrique ; l'oxydation du soufre est presque totale.

Le liquide sulfurique est fortement étendu d'eau, filtré, et on procède, avec les précautions d'usage, à la précipitation de l'arséniate ammoniaco-magnésien et à sa transformation en pyroarséniate de magnésium.

I. — $0^{gr},3150$ de chlorure de cacodyle ont donné $0^{gr},3530$ de pyroarséniate de magnésium, contenant $0^{gr},1704$ d'arsenic. — As = 54.09 0/0.

II. — $0^{gr},3074$ de chlorure de cacodyle ont donné $0^{gr},3411$ de pyroarséniate $As^2O^7Mg^2$, contenant $0^{gr},1647$ d'arsenic. — As = 53.58 0/0,

La teneur calculée pour la molécule $(CH^3)^2AsCl = 140.5$ étant 53.38 0/0, on a :

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Arsenic 0/0..... | 53.38 | 54.09 | 53.58 |

Conclusions

Même dans le cas où une longue série d'opérations peut faire craindre une accumulation d'erreurs, ma *méthode par voie humide* donne d'excellents résultats pour le dosage de l'arsenic dans les substances *volatiles* de la série du cacodyle.

Il est permis d'espérer qu'elle pourrait aussi s'appliquer à d'autres composés organiques arsénifères, de constitution plus ou moins comparable.

En terminant cet exposé, je me fais un très agréable devoir d'offrir à M. E. Murlay mes meilleurs remerciements pour le précieux concours qu'il a bien voulu me prêter dans l'exécution des contrôles analytiques.

## N° 26. — Action de la potasse alcoolique sur les résines ; par MM. Paul NICOLARDOT et Charles COFFIGNIER.

(10.1.1919)

Barth et Halsiwetz ont étudié jadis l'action de la potasse en fusion sur les résines (1) ; en opérant sur une grande quantité de résine (1 kg.) ils sont arrivés à montrer que cette action conduit

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1865-1866-1867.

à des corps parfaitement définis, variant avec les résines traitées (acide benzoïque, paroxybenzoïque, pyrocatéchine, phloroglucine, etc.).

Dans un travail également ancien (1), le Dr Sacc a indiqué que les solutions de soude caustique dissolvaient difficilement la colophane (?) et étaient sans action sur les résines.

D'autre part, dans une étude beaucoup plus récente, M. Tixier a avancé une opinion diamétralement opposée (2), en disant que les résines sont facilement dissoutes par les lessives alcalines faibles, mais mal attaquées par les lessives concentrées, par suite de l'insolubilité dans les lessives du savon produit.

Nous avons examiné l'action de la potasse alcoolique sur les différentes résines, en opérant de la façon suivante : 1 gr. de résine est chauffé pendant 1 heure, au réfrigérant à reflux, avec 25 cc. de potasse alcoolique N/2 ; on ajoute ensuite, peu à peu, 50 cc. d'eau distillée, on filtre et pèse l'insoluble recueilli sur filtre taré, et celui restant, dans la fiole ayant servi au traitement de la résine.

## I. — Résines dures.

*Zanzibar.* — L'insoluble est abondant. L'addition d'eau provoque un précipité dans la solution surnageante.

Insoluble 0/0..... 83.80

*Madagascar.* — Se comporte comme le copal de Zanzibar.

Insoluble 0/0..... 92.60

*Demerara.* — Se comporte comme les deux précécents.

Insoluble 0/0..... 67.20

## II. — Résines demi-dures.

*Benguela.* — Insoluble peu important. Une première addition d'eau produit un léger précipité. Les additions successives éclaircissent la solution et dissolvent une partie de l'insoluble.

Insoluble 0/0..... 6.60

*Angola rouge.* — L'insoluble est assez notable, la solution s'éclaircit, quand on ajoute de l'eau et une partie de l'insoluble se dissout.

Insoluble 0/0..... 45.30

(1) *Ann. Chim. Phys.* (4), 1869, t. 16, p. 241.

(2) Essai sur les vernis, *Moniteur Scientifique*. 1904, p. 418.

*Angola blanc.* — Insoluble peu important. L'addition d'eau provoque un abondant précipité. Le liquide filtré est légèrement trouble, même après plusieurs filtrations.

Insoluble 0/0..... 28.60

*Accra.* — Faible insoluble, dont une partie est encore dissoute par addition d'eau.

Insoluble 0/0..... 7.20

*Kamerun.* — Insoluble notable. L'addition d'eau ne provoque pas de trouble et ne dissout pas l'insoluble.

Insoluble 0/0..... 27.00

*Kissel.* — Insoluble assez important. L'addition d'eau en dissout une partie.

Insoluble 0/0..... 19.30

*Sierra Leone.* — Insoluble peu abondant. L'addition d'eau en dissout encore une partie.

Insoluble 0/0..... 7.10

*Brésil.* — Insoluble peu important, mais l'addition d'eau provoque une précipitation.

Insoluble 0/0..... 19.80

*Congo dur.* — L'insoluble est assez important, mais l'eau en dissout une grande partie.

Insoluble 0/0..... 8.60

III. — Résines tendres.

*Sandaraque.* — L'insoluble est très faible. L'eau le dissout complètement.

Insoluble 0/0..... soluble

*Mastic en larmes.* — Insoluble peu important. L'addition d'eau provoque un abondant précipité.

Insoluble 0/0..... 17.20

*Dammar Batavia.* — Insoluble notable. L'addition d'eau donne un volumineux précipité blanc. La solution filtrée est opaline.

Insoluble 0/0..... 72.50

*Dammar Singapour.* — Insoluble important. Précipité blanc abondant par addition d'eau.

Insoluble 0/0..... 90.00

*Dammar Sumatra.* — Comme le précédent.

Insoluble 0/0..... 62.60

*Dammar Batjan.* — Comme ci-dessus.

Insoluble 0/0..... 91.70

*Dammar Pontianak.* — Se comporte comme les précédents.

Insoluble 0/0..... 85.20

*Dammar Padang.* — Comme les précédents.

Insoluble 0/0..... 70.00

## IV. — Divers.

*Succin.* — Insoluble abondant. L'eau produit un léger précipité.

Insoluble 0/0..... 73.70

*Kauri blonde.* — Insoluble faible. Solution trouble s'éclaircissant par addition d'eau, qui dissout l'insoluble.

Insoluble 0/0..... soluble

*Kauri busch.* — Insoluble peu notable. L'addition d'eau donne un précipité notable.

Insoluble 0/0..... 51.80

*Kauri busch récolte.* — La dissolution est complète. L'addition d'eau provoque un précipité abondant.

Insoluble 0/0..... 48.90

*Manille dure.* — Insoluble assez abondant. L'eau dissout cet insoluble.

Insoluble 0/0..... soluble

*Manille tendre.* — Très faible insoluble. Les premières additions d'eau dissolvent cet insoluble, les additions suivantes rendent la solution légèrement trouble.

Insoluble 0/0..... soluble

*Pontianak.* — Insoluble assez notable, se comportant comme celui de la Manille tendre.

Insoluble 0/0..... soluble

Remarques. — En résumé, sur les 27 types de résines examinées *une seule résine*, la *Kauri busch récolte* se dissout dans la potasse alcoolique demi-normale. Toutes les autres sont plus ou moins insolubles et l'addition d'eau permet de les ranger en trois classes :

1° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau ne produit ni augmentation, ni diminution de l'insoluble constaté, il n'y en a qu'une, le *Kamerun* ;

2° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau conduit à une disparition partielle ou totale de l'insoluble; ce sont : *Benguela*, *Angola rouge*, *Accra*, *Kissel*, *Sierra Leone*, *Congo*, *Sandaraque*, *Kauri blonde*, *Manille dure*, *Manille tendre*, *Pontianak* ;

3° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau conduit à une augmentation plus ou moins considérable de l'insoluble, ce sont : *Zanzibar*, *Madagascar*, *Demerara*, *Angola blanc*, *Brésil*, *Mastic en larmes*, toutes les variétés de *Dammar*, *Kauri busch*, *Kauri busch récolte*, *Succin*.

On peut remarquer que dans la seconde classe ne se trouvent que des résines demi-dures et une seule résine tendre. Dans la troisième classe se rencontrent à la fois, des résines dures, demi-dures et tendres.

Nous résumons ci-contre les insolubles trouvés dans les conditions indiquées ci-dessus, avec l'indication du chiffre de l'acide des diverses résines, selon les déterminations de l'un d'entre nous (1).

Il n'y a pas corrélation entre l'indice d'acidité et les insolubles obtenus. Néanmoins, d'une façon générale les insolubles élevés correspondent à des indices d'acidité faibles et les insolubles peu importants à des indices d'acidité élevés.

Nous avons examiné l'insoluble provenant de la Kauri busch. Après incinération de cet insoluble, reprise par l'acide sulfurique, évaporation de l'acide et dissolution de l'insoluble dans l'eau, nous avons obtenu une solution précipitant par l'acide perchlorique et le chlorure de baryum.

Il semble donc que l'action de la potasse alcoolique donne naissance à des savons résiniques dont certains sont plus solubles

(1) Ch. Coffignier, *Bull. Soc. chim.*, 1902 à 1911.

dans la potasse alcoolique que dans l'eau et dont d'autres sont au contraire, plus solubles dans l'eau que dans la potasse alcoolique.

| | Chiffre de l'acide. | Insoluble 0/0. |
|---|---|---|
| Zanzibar | 93.0 | 83.80 |
| Madagascar | 78.5 | 92.60 |
| Demerara | 97.7 | 67.20 |
| Benguela | 123.1 | 6.60 |
| Angola rouge | 128.3 | 45.30 |
| Angola blanc | 127.0 | 28.60 |
| Accra | 97.8 | 7.20 |
| Kamerun | 159.7 | 27.00 |
| Kissel | 70.1 | 19.30 |
| Sierra Leone | 110.2 | 7.10 |
| Brésil | 123.0 | 19.80 |
| Congo dur | 132.3 | 8.60 |
| Sandaraque | 139.7 | soluble |
| Mastic en larmes | 63.1 | 47.20 |
| Dammar Batavia | 35.5 | 72.50 |
| Dammar Singapour | 30.1 | 90.00 |
| Dammar Sumatra | 59.6 | 62.60 |
| Dammar Batjan | 18.5 | 81.70 |
| Dammar Pontianak | 19.9 | 85.20 |
| Dammar Padang | 31.4 | 70.00 |
| Succin | 97.0 | 73.70 |
| Kauri blonde | 70.9 | soluble |
| Kauri busch | 83.1 | 51.80 |
| Kauri busch récolte | 81.8 | 48.90 |
| Manille dure | 72.8 | soluble |
| Manille tendre | 145.2 | soluble |
| Pontianak | 134.3 | soluble |

Les différences considérables constatées sur les insolubles permettent d'ajouter un caractère nouveau pour l'identification de certaines résines.

Nous avions pensé, avant d'effectuer les déterminations précédentes, que l'on pourrait peut-être séparer les résines de l'huile de lin, dans la partie qui reste, quand on a fait évaporer le solvant volatil d'un vernis gras, en traitant par la potasse alcoolique pour saponifier l'huile et en dissolvant le savon dans l'eau. Le procédé pouvait être employé à la condition que la potasse alcoolique n'ait aucune action sur les résines. Nous venons de voir qu'il n'en est pas ainsi. De plus, nous avons également vérifié que certains pyro-

copals sont à peu près insolubles ou complètement solubles dans les conditions décrites au début de cette note :

| | Madagascar. | Madagascar pyrogénée. |
|---|---|---|
| Insoluble 0/0 ..... | 92.60 | 96.60 |
| | Manille. | Manille pyrogénée. |
| — ..... | Soluble | 0.70 |
| | Congo. | Congo pyrogéné. |
| — ..... | 8.60 | 0.80 |

## N° 27. — Sur la stabilité des extraits de Javel; par M. FONZES-DIACON.

(30.1.1919)

Il m'a été permis de constater, à la suite d'une série de prélèvements dans les formations militaires de la 16e région, que les extraits de Javel, utilisés pour la stérilisation des eaux potables, présentaient des teneurs en chlore actif variant dans les proportions du simple au double.

La stérilisation journalière des eaux effectuée avec un même volume d'extrait de Javel, établi d'après leur teneur en matières organiques et sans tenir compte de l'abaissement de son titre, peut donc être, en certains cas, illusoire.

La perte en chlore actif étant due principalement à l'action de la lumière, j'ai cherché à établir expérimentalement la marche de cette altération et les conditions permettant de la réduire au minimum.

J'ai soumis huit échantillons d'extraits de Javel à l'action de la lumière diffuse en les exposant derrière une fenêtre bien éclairée, mais non ensoleillée directement; deux de ces échantillons étaient contenus dans des flacons en verre jaune, l'un beaucoup plus fortement coloré que l'autre, les six autres dans des flacons de verre blanc.

Des dosages de chlore ont été effectués de temps à autre pendant quatre mois environ, nous en avons dressé le tableau suivant :

La comparaison des résultats ainsi obtenus, nous permet d'établir les conclusions suivantes :

En verre jaune foncé, la perte en chlore est très faible en quatre mois; elle est plus sensible quand la coloration du flacon est moins intense.

En verre blanc, la perte est beaucoup plus élevée; elle est d'autant plus importante, pour un même temps, que la richesse en

chlore actif est plus grande ; si bien qu'après quatre mois d'exposition à la lumière, la teneur en chlore de solutions dont le titre initial était très différent, tend vers une commune limite.

*Extraits de javel exposés pendant 115 jours à la lumière diffuse.*

| Numéros d'ordre. | Verre. | Teneur en chlore pour 100 cc. | | | | Pertes totales. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 25 jours. | 42 jours. | 85 jours. | 115 jours. | |
| 1 | Jaune foncé | 3.72 | 3.63 | 3.53 | 3.37 | 0.44 |
| 2 | Jaune clair | 4.17 | 3.94 | 3.53 | 3.28 | 1.15 |
| 3 | Blanc | 3.90 | 3.01 | 1.66 | 1.15 | 3.99 |
| 4 | Id. | 3.72 | 3.10 | 1.86 | 1.15 | 3.82 |
| 5 | Id. | 3.32 | 2.66 | 1.33 | 0.97 | 3.91 |
| 6 | Id. | 3.01 | 2.57 | 1.50 | 1.15 | 2.88 |
| 7 | Id. | 2.92 | 2.30 | 1.68 | 1.24 | 2.66 |
| 8 | Id. | 2.43 | 2.04 | 1.33 | 1.06 | 2.49 |

La conclusion pratique qui découle de ces expériences est que les pharmacies militaires régionales devraient livrer aux formations des extraits de Javel à un titre bien déterminé, 5 gr. pour 100 cc. par exemple de chlore actif, et contenus dans des flacons en verre jaune foncé, ce qui en assurerait l'inaltérabilité pendant plusieurs mois.

Une circulaire du Ministère de la Guerre indique que la javellisation des eaux pauvres en matières organiques nécessite un milligr. de chlore par litre ; or, 5 cc. d'extrait de Javel donnent 110 gouttes au compte-goutte de Duclaux qui représenteront, si le titre en est de 5 0/0, 0gr,220 de chlore actif ; c'est là la quantité de chlore que nécessite la stérilisation de 220 litres d'eau pauvre en matières organiques. Or, c'est dans des barriques de 220 litres que s'effectue, le plus souvent, la javellisation de l'eau potable des formations militaires.

Si la teneur en matières organiques était plus élevée, il faudrait établir le volume nécessaire d'extrait de Javel pour obtenir une bonne stérilisation et, grâce à sa conservation en verre jaune, ce même volume pourrait être employé journellement jusqu'à épuisement du flacon.

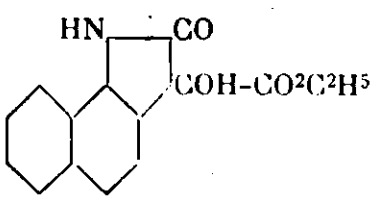
En suivant ces indications, la javellisation des eaux potables pourra donner des résultats plus constants tout en permettant d'éviter l'emploi d'un excès de réactif, auquel les eaux javellisées doivent leur saveur désagréable.

Ainsi disparaîtront les critiques dont cette méthode a été l'objet. La conservation en verre jaune assurerait également la stabilité des liqueurs de Dakin.

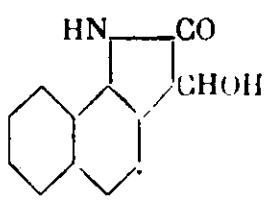
---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

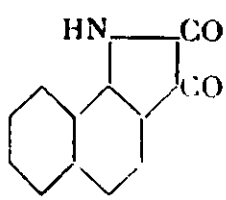
**Synthèses dans la série de l'α-naphtindol ; J. MARTINET** (*C. R.*, t. **166**, p. 851 ; 5.1918). — La cond. de l'α-naphtylamine et du mésoxalate de $C^2H^5$ fournit l'*α-naphtodioxindol-3-carbonate de $C^2H^5$* (I), en effectuant le mélange en proport. équimol., en liq. $C^2H^4O^2$. $R^t = 93$ 0/0, crist. brillants (alc.), F. 201°. *Ether méthylique*, F. 268°. Ces éthers, traités par KOH, dans un c^t d'H. au B.-M., puis acidulés par HCl dil., donnent l'*α-naphtodioxindol* (II), crist. rosés, F. 247°. Traités par KOH aqueux, au contact de l'air, ils conduisent à l'α-naphtisatate alcalin en sol. jaune d'or; celle-ci, ac. par HCl dil. donne un ppté jaune orangé d'*ac. α-naphtisatique*, se lactamisant en *α-naphtisatine* rouge (III), $R^t = 95$ 0/0, sol. verte dans $SO^4H^2$, virant au bleu par 1 g. sol. de thiophène



(I).



(II).



(III).

dans $C^6H^6$, sa *phénylhydrazone*, F. 286°. R. FABRE.

**Action des symbiotes sur les constituants des graisses ; H. BIERRY** et **P. PORTIER** (*C. R.*, t. **166**, p. 1055; 6.1918). — Les symbiotes, bactéries extraites des tissus des animaux normaux, oxydent la glycérine en donnant de la dioxyacétone. Ils réalisent, d'autre part, le processus de la β-oxydation. Leur action sur l'ac. β-oxybutyrique fournit $CH^3CHO$ et $CH^3$-CO-$CH^3$.

R. FABRE.

**Nouvel appareil de fractionnement pour les pétroles et autres produits volatils; E. HILDT** (*C. R.*, t. **165**, p. 790; 12.1917).

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Charles LANGLADE, chimiste aux usines Bergougnan, à Clermont-Ferrand.

Trois plis cachetés (nos 255, 256 et 257) ont été déposés à la date du 11 mars 1919 par MM. Ch. MOUREU et DUFRAISSE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

*Recherches réfractométriques de feu J. F. Eykman, professeur à l'Université de Groningue*, éditées par A. F. Holleman.

*The composition of egyptian goat milk*, de G. Hogan et A. Azadian.

*Egyptian lettuce Oil*, de E. Griffiths-Jones.

*The composition of egyptian cow milk*, de G. Hogan et A. Azadian.

*Some experiments on the differentiation of cow and Buffalo milk*, de Ch. Todd.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue Henry Caplain-Saint-André. Il rappelle les services rendus à la Défense nationale par celui-ci pendant la guerre et exprime à sa famille les condoléances de la Société.

*Dosage volumétrique du manganèse dans les aciers ordinaires et les aciers spéciaux au chrome et au tungstène.*

Le dosage volumétrique du manganèse dans les fontes et les aciers par une solution titrée d'acide arsénieux, après oxydation

du manganèse à l'aide d'un persulfate, en présence de nitrate d'argent, est devenu d'un emploi général à cause de sa rapidité et de sa précision. La méthode originale de Procter Smith a été l'objet de critiques et de perfectionnements. Divers auteurs ont montré qu'il ne fallait pas dépasser la température de 60° pour oxyder le manganèse. La réduction du permanganate, quand la température s'élève au-dessus de 60°, serait due, suivant l'un d'eux, à l'action du persulfate qui agirait, comme l'eau oxygénée. L'addition de l'acide fluorhydrique a été proposée par M. Travers pour empêcher la précipitation de l'acide tungtique et permettre ainsi de doser le manganèse en présence de tungstène dans les aciers spéciaux.

Les recherches de MM. Nicolardot et Lévi sur le rôle du persulfate et sur les avantages de l'acide fluorhydrique les ont amenés à des conclusions tout autres et les ont conduits à adopter une technique différente de celle qui est suivie actuellement.

Le permanganate est détruit sous l'action de la chaleur en présence des acides et les persulfates, loin d'accélérer cette réduction, semblent au contraire la retarder. C'est ainsi qu'une même quantité de permanganate, chauffée dans les mêmes conditions d'acidité, mais avec des proportions différentes de persulfate, a été réduite dans les conditions suivantes :

| | $As^2O^3$ nécessaire pour titrer en retour. |
|---|---|
| 10 cc. $MnO^4K$ sans persulfate..... | 1,5 cc. |
| 10 — — avec 2 gr. persulfate ..... | 4,5 — |
| 10 — — avec 6 gr. — ..... | 6,2 — |

au lieu de 10 cc. avant chauffage.

La destruction du permanganate est due à l'action des acides et celle de l'acide nitrique est plus néfaste que celle de l'acide sulfurique.

Aussi doit-on éviter le plus possible dans l'attaque de la fonte et de l'acier, l'emploi de l'acide nitrique. Pour n'avoir pas à préparer un trop grand nombre de liqueurs titrées, les auteurs se servent d'une solution saturée de sulfate d'argent. L'étude systématique du dosage du manganèse leur a montré que pour une même quantité de manganèse, l'oxydation qui a lieu déjà à froid, est d'autant plus rapide que les quantités de persulfate et de sel d'argent, mises en œuvre, sont plus fortes. La vitesse est encore plus grande, quand il s'agit de vérifier un dosage sur une liqueur déjà titrée, parce que le manganèse ne paraît pas être ramené à l'état de protoxyde sous l'action de l'acide arsénieux. Aussi en présence

de chrome, y a-t-il réoxydation très rapide du manganèse, à cause de la présence d'un excès de persulfate. Il faut, par suite, pour obtenir un titrage exact que la teneur de l'acier en manganèse soit de 1 0/0 au moins. Il convient donc d'ajouter aux aciers spéciaux une quantité connue de manganèse sous la forme même sous laquelle il sera dosé, c'est-à-dire à l'état de permanganate.

Dans le cas des aciers au tunsgtène, il est possible d'empêcher la précipitation de l'acide tungstique par l'addition d'acide phosphorique qui forme un complexe stable et qui n'attaque pas les récipients, comme le fait l'acide fluorhydrique.

*Sur une réaction très sensible du cuivre.*

M. Maquenne, en son nom et en celui de M. Demoussy, son collaborateur, expose une réaction nouvelle, ultra sensible, qui permet de reconnaître des traces de cuivre jusqu'à 1/500e de milligramme, à l'aide de réactifs exclusivement minéraux. Elle consiste à mélanger la solution cuivrique, acidulée par l'acide chlorhydrique, avec un excès de sulfate de zinc et à traiter la liqueur ainsi obtenue par le ferrocyanure de potassium ; il se forme après quelques minutes un précipité bleu, facile à rassembler par centrifugation, dont l'intensité de coloration est très supérieure à celle que donne le ferrocyanure seul dans une liqueur de même richesse en cuivre, mais non additionnée de zinc. Elle est, en outre, pour un même poids de zinc, sensiblement proportionnelle à la quantité de cuivre présent, ce qui permet de doser approximativement ce métal, sans concentration préalable, dans une liqneur qui n'en renferme que quelques milligrammes par litre.

Cette méthode a été appliquée par les auteurs à l'analyse des cendres végétales et des terres arables ; 0gr,100 de cendres ou 5 gr. de terre suffisent pour caractériser ainsi le cuivre qui s'y trouve.

*Sur la théorie de l'accumulateur au plomb.*

M. Copaux présente un mémoire de M. Féry sur le fonctionnement chimique de l'accumulateur au plomb, qui apporte une explication nouvelle des phénomènes de charge et de décharge d'un accumulateur.

Dans l'explication couramment admise sous le nom de théorie de la double sulfatation, on suppose que la plaque positive d'un accumulateur chargé est formée de bioxyde de plomb, et la négative, de plomb métallique, que, pendant la décharge, les deux électrodes se transforment en sulfate de plomb ordinaire, la posi-

tive, en se réduisant, la négative en s'oxydant, les deux réactions étant exprimées par la formule globale :

$$Pb + 2SO^4H^2 + PbO^2 = 2SO^4Pb + 2H^2O.$$

M. Féry fait observer que le sulfate de plomb est un isolant parfait, aussi difficile à oxyder qu'à réduire par le courant, et dont les propriétés ne s'accordent, ni avec la réversibilité immédiate du fonctionnement de l'accumulateur, ni avec les changements de couleur observés aux électrodes pendant la charge et la décharge.

Le corps actif qui se forme à la positive pendant la charge est noir, et non pas brun. Ce n'est pas de l'oxyde puce, mais un oxyde plus oxygéné, 22 fois plus conducteur que l'oxyde puce, et dont la formule, déterminée, soit directement par analyse chimique, soit indirectement par analyse électrochimique, est très probablement $Pb^2O^5$.

Pendant la décharge, ce corps se réduit à l'état d'oxyde puce, et non pas de protoxyde ou de sulfate, tandis qu'à la négative, le plomb s'attaque, comme s'attaque le zinc dans un élément de pile, mais en prenant une coloration presque noire et non pas claire, comme l'exigerait la formation de sulfate plombique. Une partie du plomb reste inerte, une autre est attaquée directement sans formation de courant, ce qui complique un peu la détermination du produit de la décharge, à la négative, mais d'après les mesures de l'auteur, il est infiniment probable que ce corps est le sulfate plombeux, $SO^4Pb^2$.

De telle sorte que la réaction globale exprimant le fonctionnement chimique d'un accumulateur doit être ainsi formulée :

$$2\,Pb + SO^4H^2 + Pb^2O^5 = SO^4Pb^2 + 2\,PbO^2 + H^2O.$$

Ce n'est qu'après réduction complète du pentoxyde à l'état d'oxyde puce que commence la réaction secondaire et très lente de sulfatation, propre aux accumulateurs déchargés, qui se poursuit d'ailleurs sous un très bas voltage (0,3 volt).

Il est à noter que l'étude de M. Féry met en évidence deux corps intéressants au point de vue chimique. L'un est le sulfate plombeux, qui n'a jamais été signalé, mais qui correspond au sous-oxyde de plomb $Pb^2O$, connu comme étant le produit de la décomposition de l'oxalate de plomb, à 300°, dans un courant de gaz carbonique.

L'autre est le pentoxyde de plomb, corps lentement réductible à sec, capable de s'échauffer spontanément dans l'hydrogène, en

passant à l'état d'oxyde puce, et qui pourrait être utilisé en chimie comme un réactif oxydant très énergique.

*Action des iodures alcooliques sur le phosphate trisodique en solution aqueuse.*

M. Bailly a fait réagir sur le phosphate trisodique en solution aqueuse, les iodures de méthyle, d'éthyle, d'allyle, de propyle, d'isopropyle et d'isobutyle. Il se forme, dans tous les cas, le monoéther phosphorique correspondant :

$$PO(O.Na)^3 + RI = PO(O.Na)^2O.R + NaI$$

en même temps que très peu de diéther :

$$PO(O.Na)^3 + 2RI = PO(O.Na)(O.R)^2 + 2NaI$$

tandis qu'il y a saponification d'une notable proportion de l'iodure alcoolique mis en œuvre.

La réaction peut être effectuée vers 50° avec les iodures de méthyle et d'allyle, tandis qu'il faut chauffer vers 100° dans le cas des autres iodures. Le rendement en monoéther est variable et il diminue notablement au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série des iodures alcooliques : de 73,5 0/0 avec $ICH^3$ il tombe à 10,5 0/0 avec $ICH^2\text{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$.

L'auteur a préparé un certain nombre de monoalcoylphosphates alcalins et alcalinoterreux non encore décrits et il a pu dégager, de l'étude de ces derniers sels, certaines observations relatives à leur teneur en eau de cristallisation.

M. Bailly se propose de poursuivre ses expériences en substituant aux iodures les chlorures et bromures alcooliques et les alcoylsulfates. Certains essais effectués avec l'épichlorhydrine l'ont déjà conduit à des résultats intéressants et inattendus sur lesquels il reviendra bientôt.

---

SÉANCE DU VENDREDI 28 MARS 1919.

*Présidence de* M. André, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. E. Rousseau, Dr en pharmacie de l'Université de Paris, 34, rue Lamarck, présenté par MM. Ch. Moureu et Tisserand.

M. Jacques André Lroté, chimiste, 158, rue La Fayette, présenté par MM. Valeur et Marquis.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Léon Lescœur, préparateur à l'Université, 23, place Sébastopol à Lille, présenté par MM. le Dr Lescœur et Valeur.

M. Connerade, professeur de chimie générale à la Faculté polytechnique du Hainaut à Moas, présenté par MM. Chavanne et Valeur.

La Société a reçu ponr la bibliothèque :

*Théorie et pratique du séchage industriel*, par Paul Ragous.

*Dosage du nickel dans les ferro-nickels et dans les aciers au nickel.*

Au cours de ces dernières années, les réactifs n'étaient pas toujours aussi purs qu'ils auraient dû l'être et il était souvent nécessaire d'exécuter un même dosage par plusieurs méthodes, surtout quand il s'agissait du dosage d'un métal coûteux.

L'analyse des ferro-nickels et des aciers au nickel par divers procédés a conduit MM. Nicolardot et Gourmain à faire qnelqnes observations sur la valeur comparative de ces divers procédés et notamment sur les trois méthodes, qui sont le plus employées pour le dosage du nickel :

L'électrolyse en milieu ammoniacal ;

La précipitation par la diméthylglyoxime ou par le sulfate de dicyanodiamidine.

De leurs essais, il résulte que l'emploi de ce dernier réactif, proposé par M. Grossmann, n'est pas à recommander. La diméthylglyoxime qui ne précipite que le nickel fournit des résultats trop faibles que sont en droit de contester les industriels. Ceux-ci livrent en effet du nickel commercial renfermant du cobalt et non du nickel pur. Après avoir examiné les avantages et les inconvénients des deux premières méthodes qui sont les meilleures à leur avis, et indiqué les modifications à y apporter, MM. Nicolardot et Gourmain estiment que l'on aurait avantage au point de vue de la rapidité et de l'exactitude à combiner la méthode électrolytique, qui permet d'avoir nickel et cobalt avec la méthode à la diméthylglyoxime. Cette dernière servirait à contrôler les résultats de la première méthode.

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 28. — Etude cryoscopique des couples. Bromure de cadmium. Bromure alcalin ; par MM. E. CORNEC et G. URBAIN.**

(20.1.1919).

Nous avons étudié les couples formés par le bromure de cadmium

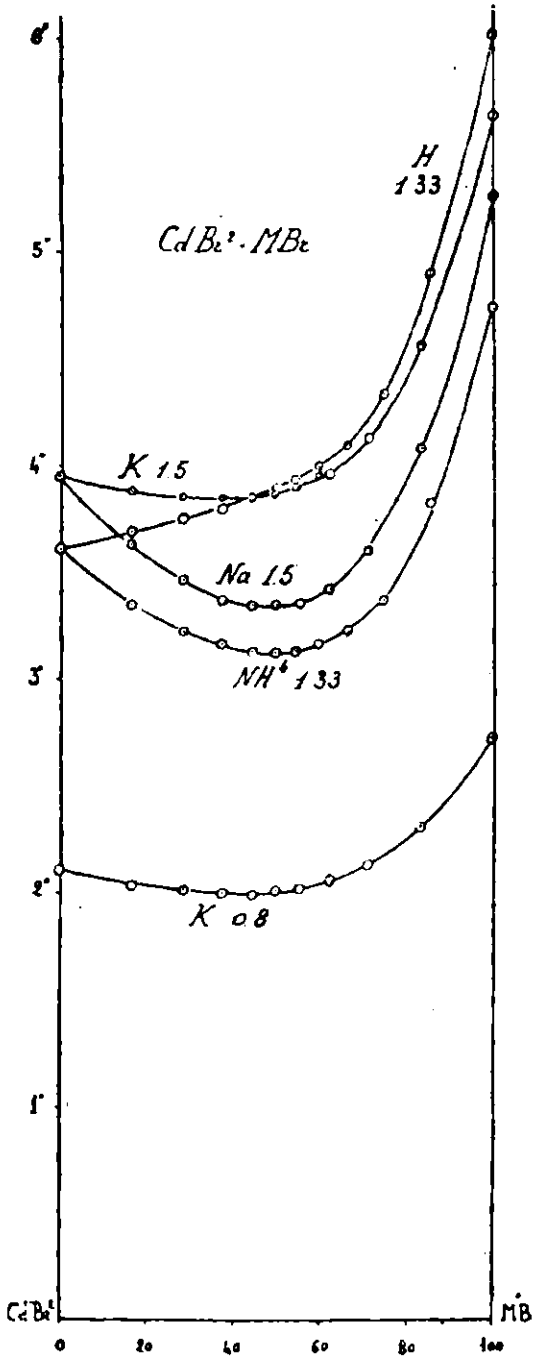



Fig. 1.

avec les bromures de K, de Na, d'ammonium et avec l'acide bromhydrique.

Le couple $CdBr^2$-KBr a été étudié, pour deux concentrations, 0.8 et 1.5 mol. au litre ; $CdBr^2$-NaBr pour 1.5 mol. ; $CdBr^2$-$NH^4Br$ et $CdBr^2$-HBr pour 1.33 mol.

L'examen comparatif des courbes de la figure 1, courbes composition-abaissement et les courbes de la figure 2, courbes com-

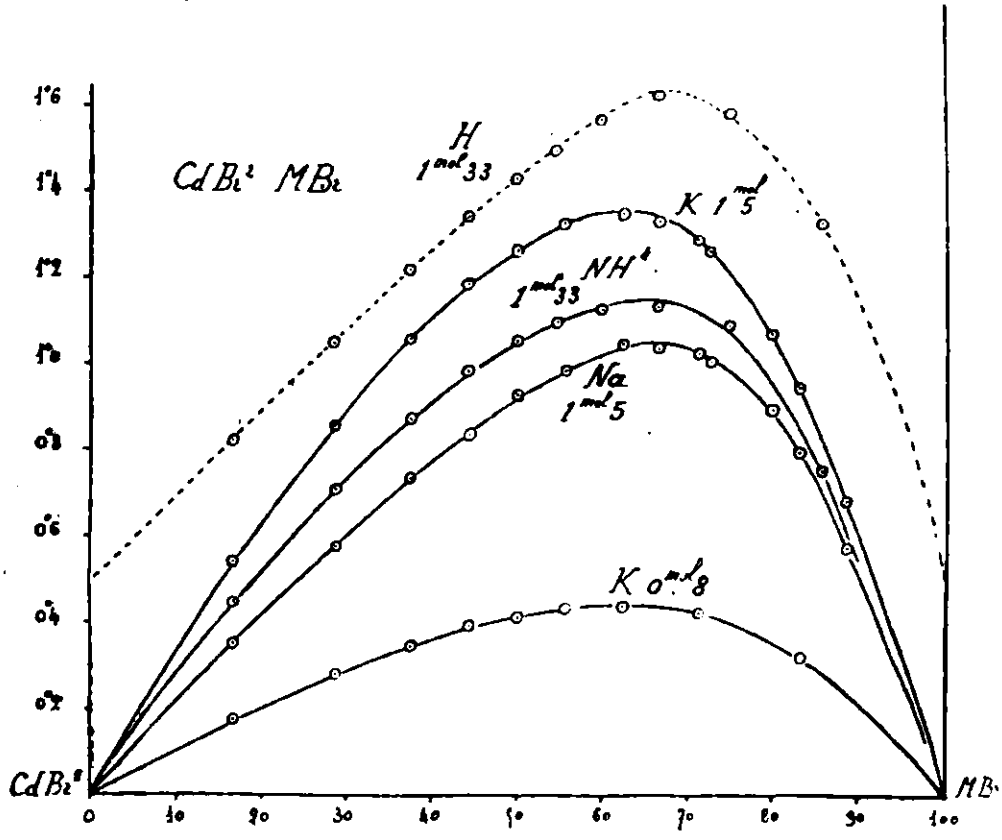



Fig. 2.

position-écart (1), montre nettement l'intérêt qu'il y a à considérer les écarts cryoscopiques (2) ; seules les courbes composition-écart font ressortir l'analogie entre les différents couples.

Les écarts sont notablement plus faibles que dans le cas des iodures ; l'écart le plus élevé a été observé pour le couple $CdBr^2$-KBr à 1.5 mol., il est de 1°,34 soit 28 0/0 de l'abaissement calculé. Les réactions sont bien plus éloignées d'être complètes, les courbes sont beaucoup plus aplaties que dans le cas des iodures. La position des maxima est un peu imprécise, suivant les couples ils semblent s'écarter de part et d'autre de l'abscisse 66

(1) Pour plus de netteté la courbe de l'H est décalée de 0°,5.

(2) E. Cornec et G. Urbain. *Ce Bulletin* p. 131.

*Tableau des écarts cryoscopiques. (Bromure de cadmium. Bromure alcalin.)*

| Composition $x$. | $CdBr^2$-KBr 0m,8. | $CdBr^2$-KBr 1m,5. | $CdBr^2$-$NH^4Br$ 1m,33. | $CdBr^2$-NaBr 1m,5. | $CdBr^2$-HBr 1m,33. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° |
| 16.7 | 0,175 | 0,540 | 0,450 | 0,350 | 0,320 |
| 28.6 | 0,280 | 0,855 | 0,710 | 0,570 | 0,550 |
| 37.5 | 0,345 | 1,055 | 0,870 | 0,735 | 0,720 |
| 44.4 | 0,395 | 1,185 | 0,985 | 0,835 | 0,815 |
| 50.0 | 0,410 | 1,260 | 1,055 | 0,930 | 0,930 |
| 54.5 | » | » | 1,100 | » | 0,995 |
| 55.5 | 0,435 | 1,330 | » | 0,990 | » |
| 60.0 | » | » | 1,125 | » | 1,065 |
| 62.5 | 0,440 | 1,350 | » | 1,045 | » |
| 66.7 | 0,430 | 1,335 | 1,130 | 1,040 | 1,120 |
| 71.4 | 0,420 | 1,290 | » | 1,025 | » |
| 72.7 | » | 1,260 | » | 1,005 | » |
| 75.0 | » | » | 1,090 | » | 1,080 |
| 80.0 | » | 1,080 | » | 0,900 | » |
| 83.3 | 0,320 | 0,945 | » | 0,800 | » |
| 85.7 | » | » | 0,755 | » | 0,775 |
| 88.9 | » | 0,680 | » | 0,575 | » |
| 100.0 MBr | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Abaissements des sels simples | $CdBr^2$ ..... 2°11<br>KBr ..... 2,73 | $CdBr^2$ ..... 3°95<br>KBr ..... 5,26 | $CdBr^2$ ..... 3°61<br>$NH^4Br$ ..... 4,74 | $CdBr^2$ ..... 3°95<br>NaBr ..... 5,64 | $CdBr^2$ ..... 3°61<br>HBr ..... 6,02 |

(rapport 1-2), mais ils s'en écartent assez peu pour que l'on puisse conclure sans ambiguité à la présence dans les solutions des composés :

$CdBr^2 2HBr$ $CdBr^2 2KBr$ $CdBr^2 2NH^4Br$ $CdBr^2 2NaBr$
(Abstraction faite de l'eau)

composés du même type que ceux reconnus dans le cas des iodures.

On remarquera que des erreurs de l'ordre de 2/100 de degré sur des abaissements de 3 à 6°, suffiraient à expliquer ces déplacements latéraux des maxima ; que d'autre part, les hypothèses faites : proportionnalité de l'écart cryoscopique à la concentration du sel double et application de la loi d'action de masse en solution concentrée, ne sont certainement qu'approximatives (1) et qu'elles doivent devenir d'autant moins satisfaisantes qu'on s'éloigne davantage des réactions complètes.

Dans tous les cas, $H.K.NH^4.Na$, on a signalé des sels, généralement hydratés, du type 1-2, que nous venons de caractériser par cryoscopie. On a indiqué de plus des composés 1-1 et 1-4 pour le K et l'$NH^4$ et 1-1 pour le Na.

## N° 29. — Etude cryoscopique des couples. Chlorure de cadmium. Chlorure alcalin ; par MM. E. CORNEC et G. URBAIN.

(26.1.1919).

Nous avons étudié les couples $CdCl^2$-KCl ; $CdCl^2$-$NH^4Cl$ ; $CdCl^2$-NaCl ; $CdCl^2$-HCl.

Les résultats numériques sont indiqués dans le tableau de la page 221 ; ils ont permis de construire les courbes composition-écarts cryoscopiques (*fig.* 1).

Les maxima de ces courbes ont lieu pour des compositions qui sont assez peu éloignées de $x = 50$ pour montrer l'existence en solution des sels doubles du type 1-1 :

$CdCl^2KCl$ $CdCl^2NH^4Cl$ $CdCl^2NaCl$ $CdCl^2HCl$
(Abstraction faite de l'eau)

Les chlorures s'écartent donc tout à fait des iodures et des bromures qui nous ont toujours donné en solution des composés du type 1-2.

(1) Pour cette raison on ne peut, à l'aide des courbes, déterminer d'une manière satisfaisante les valeurs des constantes d'équilibre des réactions.

Dans le cas des iodures et des bromures les écarts maxima étaient, à concentration égale, du même ordre pour K, $NH^4$, Na et H. Ici au contraire les écarts obtenus avec le Na et surtout avec l'H sont beaucoup plus faibles que ceux présentés pour le K et l'$NH^4$.

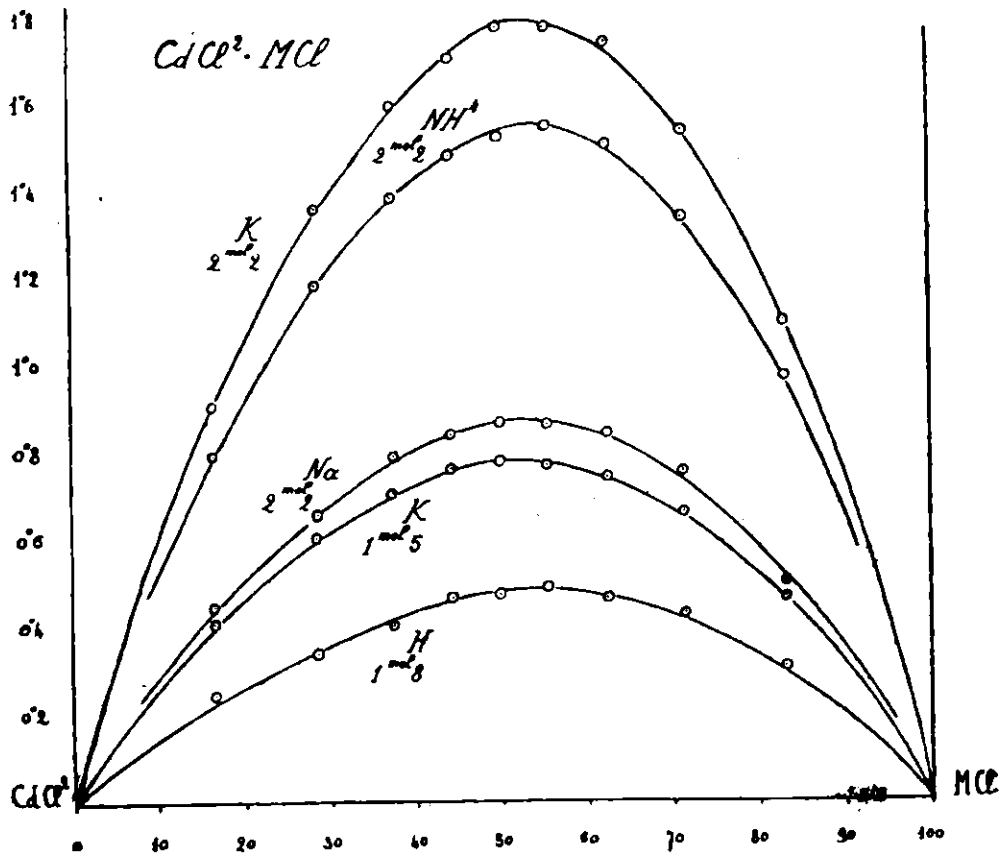



Fig. 1.

Ainsi pour $CdCl^2$-NaCl (2.2 mol. au litre) l'écart maximum n'est que de 0°,88 (soit 13 0/0 de l'abaissement calculé), tandis que pour le couple $CdCl^2$-$NH^4Cl$, à la même concentration, il est de 1°,53 (23 0/0 de l'abaissement calculé) ; pour le couple $CdCl^2$-HCl (1.84 mol.) l'écart maximum n'est que de 0°,48 (7.4 0/0 de l'abaissement calculé), tandis que pour $CdCl^2$-KCl à une concentration plus faible (1.5 mol.) il est de 0°,79 (21 0/0 de l'abaissement calculé).

Nous ne prétendons pas que ces écarts mesurent les concentrations respectives des sels doubles. Nous avons seulement admis la proportionnalité de l'écart à la concentration du sel double dans l'étude d'un même couple ; d'un couple à l'autre, le coefficient de proportionnalité peut varier, mais il ne doit pas varier beaucoup,

car il est établi que les sels de même type ont en général des abaissements moléculaires du même ordre. Ici les différences obtenues pour les écarts d'un couple à l'autre sont assez grandes pour montrer nettement que les chlorures doubles de Na et surtout

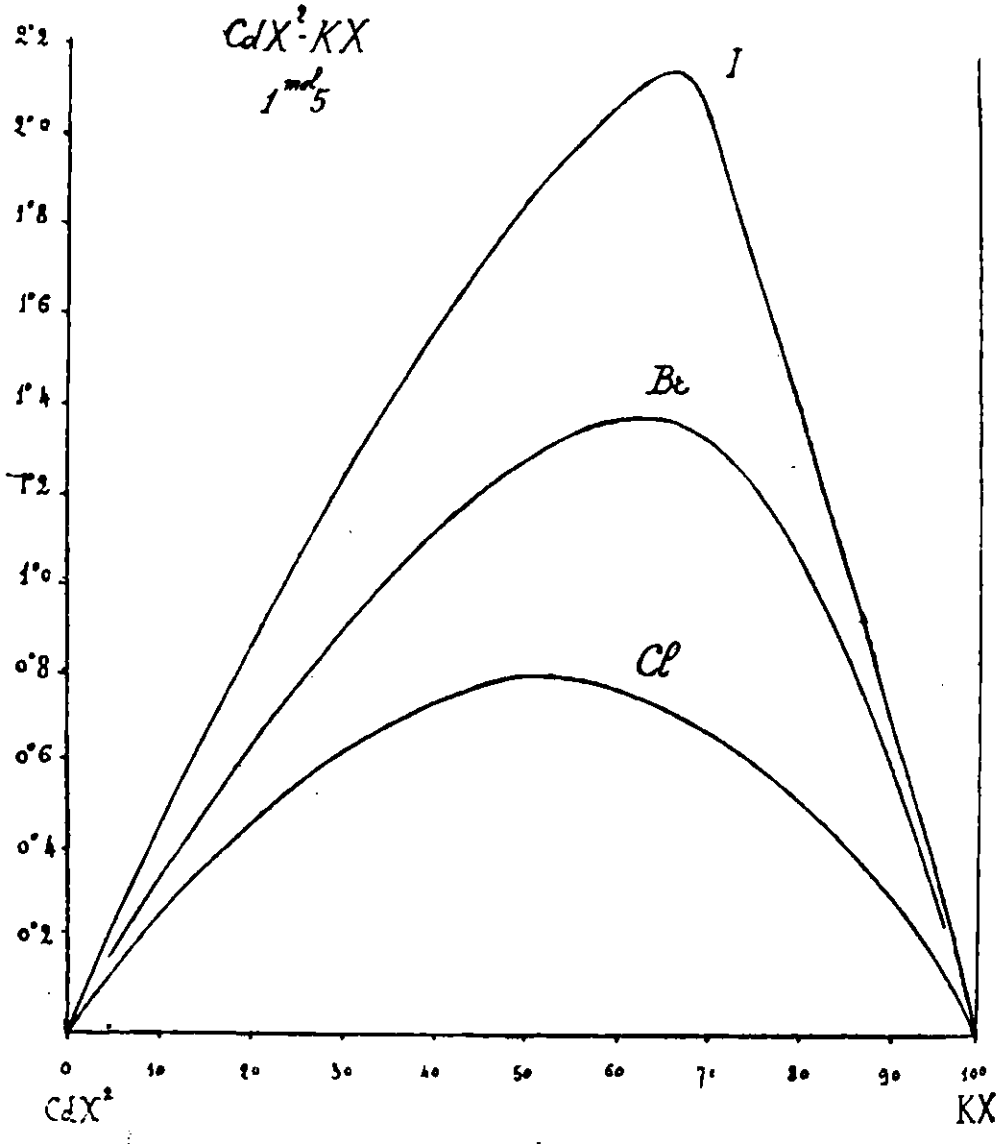



Fig. 2.

d'H ont, vis-à-vis de l'eau, une stabilité beaucoup moins grande que les chlorures doubles de K et de $NH^4$ (1).

Sur la figure 2 nous avons rapproché les courbes relatives aux systèmes $CdI^2$-IK ; $CdBr^2$-KBr ; $CdCl^2$-KCl étudiés pour une même concentration (1.5 mol.) ; on voit que la tendance à la formation de

(1) A l'état solide on a signalé des chlorures doubles des types 1-1; 1-2; 1-4; les composés 1-1 ne sont connus que pour le K et pour l'$NH^4$.

*Tableau des écarts cryoscopiques. (Chlorure de cadmium. Chlorure alcalin).*

| Composition $x$. | $CdCl^2$-KCl 1m,5. | $CdCl^2$-KCl 2m,2. | $CdCl^2$-$NH^4Cl$ 2m,2. | $CdCl^2$-NaCl 2m,2. | $CdCl^2$-HCl 1m,84. | NaCl-KCl 1m,5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° | 0° |
| 16.7 | 0,415 | 0,915 | 0,800 | 0,453 | 0,250 | » |
| 28.6 | 0,610 | 1,370 | 1,190 | 0,665 | 0,345 | 0,012 |
| 37.5 | 0,720 | 1,605 | 1,390 | 0,800 | 0,410 | » |
| 44.4 | 0,770 | 1,715 | 1,490 | 0,850 | 0,475 | » |
| 50.0 | 0,785 | 1,785 | 1,530 | 0,875 | 0,480 | 0,040 |
| 55.5 | 0,780 | 1,780 | 1,560 | 0,870 | 0,495 | » |
| 62.5 | 0,750 | 1,750 | 1,520 | 0,850 | 0,470 | 0,032 |
| 71.4 | 0,670 | 1,550 | 1,350 | 0,765 | 0,435 | » |
| 83.3 | 0,470 | 1,105 | 0,980 | 0,505 | 0,310 | 0,012 |
| 100.0 MCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Abaissements des sels simples | $CdCl^2$.... 3°71<br>KCl..... 5,15 | $CdCl^2$.... 5°43<br>KCl..... 7,74 | $CdCl^2$.... 5°43<br>$NH^4Cl$... 8,13 | $CdCl^2$.... 5°42<br>NaCl.... 8,14 | $CdCl^2$.... 4°47<br>HCl..... 8,55 | NaCl.... 5°37<br>KCl..... 5,16 |

(1) Le couple NaCl-KCl (non formation de sels doubles) figure ici à titre de comparaison.

complexes augmente quand on passe du Cl au Br, qu'elle augmente encore quand on passe du Br à l'I.

Dans tous les cas étudiés les solutions ont présenté au bout de plusieurs mois les mêmes abaissements que dès après leur préparation. Le temps ne parait donc pas intervenir dans la formation de ces sels doubles.

Nous pensons que les résultats obtenus dans cette étude des sels de cadmium sont suffisamment nets pour justifier les hypothèses que nous avons dû faire.

Les faibles déplacements latéraux des maxima par rapport à leurs positions théoriques apparaissent comme négligeables si l'on tient compte que des erreurs très faibles dans la mesure des abaissements, produisent une déformation notable des courbes écart-composition; que d'autre part, il est nécessaire de travailler avec des solutions concentrées qui souvent n'ont plus qu'un rapport lointain avec la loi de Raoult, que toutes les causes qui produisent des anomalies cryoscopiques dans le cas des sels simples (polymérisation, hydratation, variation de l'ionisation, etc.) viennent ici se superposer à la formation du sel double. Il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances sur les solutions concentrées, d'estimer ce qui, étant dû à ces causes perturbatrices, devrait être retranché du phénomène total.

Au point de vue pratique, il importe assez peu de connaître la position exacte des maxima, il s'agit surtout de permettre le choix entre les différents rapports moléculaires simples qui seuls sont susceptibles d'exprimer la composition des sels doubles. Dans tous les cas examiués les courbes cryoscopiques répondent à cette question sans ambiguité.

## Conclusion

La méthode cryoscopique permet non seulement de montrer que des sels doubles peuvent se former en solution quand on mélange des solutions de sels simples, mais encore, au moins dans des cas simples, de déterminer la nature de ces sels doubles en équilibre dans les solutions avec leurs constituants. Des composés que leur instabilité empêche d'isoler, tels que $CdI^2.2HI$, peuvent ainsi être mis en évidence.

Applicable à l'étude des réactions complètes et à celle des réactions limitées, la méthode cryoscopique apparaît comme une méthode générale d'analyse physicochimique.

## N° 30. — Recherches sur le fonctionnement chimique de l'accumulateur au plomb; par Ch. FÉRY.

(14.3.1919).

La théorie actuellement adoptée pour expliquer les phénomènes de charge et de décharge de l'accumulateur au plomb est due à Gladstone et Tribe (1); ces auteurs admettent qu'après charge la matière active des électrodes est, pour la positive, du bioxyde de plomb, et, pour la négative, du plomb spongieux.

Pendant la décharge, le bioxyde de plomb de la positive se réduirait puis se sulfaterait, pendant que le plomb réduit de la négative passerait lui-même à l'état de sulfate, d'où le nom de théorie de la *double sulfatation* qui lui a été donné dans les ouvrages classiques.

Les réactions représentant ces phénomènes sont :

A la positive :

$$PbO^2 + SO^4H^2 = PbSO^4 + H^2O + O$$

et à la négative :

$$Pb + SO^4H^2 = PbSO^4 + H^2$$

La réaction globale fournissant le courant serait donc :

$$Pb + 2SO^4H^2 + PbO^2 \rightleftarrows 2SO^4Pb + 2H^2O$$

Bien que la force électromotrice, calculée en appl quant les données thermochimiques à ces réactions, soit en accord avec celle trouvée expérimentalement, cette théorie n'a pas été admise sans discussions, car elle n'est pas d'accord avec les lois générales de l'électrolyse.

L'accumulateur n'est pas autre chose qu'une « pile secondaire » ainsi que l'appelait si justement son inventeur G. Planté : or, pendant la décharge de toute pile, l'électrolyse nous apprend que le radical acide se porte sur la négative pour l'attaquer, tandis que l'ion hydrogène se dégage à la positive en donnant les phénomènes bien connus de la polarisation.

Peut-on admettre que le plomb fasse seul exception à cette règle si généralement reconnue ?

Un certain nombre d'autres remarques semblent aussi peu conformes à la théorie de la double sulfatation : 1° les variations de

(1) *La lumière électrique*, t. 7, p. 284 et t. 8, p. 122.

poids de la positive pendant la charge et la décharge sont pratiquement nulles; elles devraient être du même ordre que celles de la négative qui sont très nettes, l'augmentation de poids de cette dernière plaque est proportionnelle aux ampères-heure fournies; 2° bien que prenant une teinte plus claire après décharge, la positive ne devient pas blanche comme l'exigerait la théorie; 3° d'autre part, fait qui n'avait pas échappé à Planté, la négative voit sa teinte se foncer pendant la décharge au lieu de blanchir comme on s'y attendrait par suite de la formation de sulfate de plomb blanc; 4° enfin on sait combien est lente et difficile la réduction du sulfate de plomb à la négative; la peroxydation de ce même composé à la positive est peut-être encore plus pénible car il est à la fois isolant et très peu soluble.

Ayant en vue l'établissement d'un accumulateur à liquide immobilisé, j'ai pensé qu'il était indispensable d'étudier tout d'abord de très près, par voie expérimentale, la nature des matières actives avant et après décharge; de cette étude peuvent en effet résulter des indications permettant de perfectionner l'accumulateur.

Ce dernier présente en effet pas mal de défauts sur lesquels on passe étant donné le besoin impérieux auquel il répond en électricité.

On se plait souvent à comparer l'accumulateur à un réservoir; il remplit assez mal ce rôle car il perd comme on sait environ 30 0/0 de sa charge par mois.

Les recherches que je vais résumer ont commencé en 1915, et n'ont été terminées qu'en 1918; le sujet est en effet bien délicat et les résultats tout nouveaux que j'ai obtenus demandaient à être sanctionnés par de nombreuses vérifications, car ils s'écartent complètement de ce qui était admis jusqu'ici.

### *Etude de la positive.*

Ayant détaché, d'une positive chargée à refus, la matière active des pastilles, j'ai lavé cette matière à l'eau distillée et l'ai séchée à l'étuve à 35°.

Cette substance est d'un *beau noir* ne rappelant en rien la couleur du bioxyde de plomb appelé quelque fois *oxyde puce* à cause de sa teinte brune.

La matière active positive, placée dans un tube à boule où passe un courant d'hydrogène sec, *s'échauffe* spontanément en dégageant de la vapeur d'eau. La réaction cesse bientôt lorsque le produit a pris la teinte caractéristique du bioxyde de plomb.

Ce dernier d'ailleurs, soumis à la même expérience, *ne s'échauffe pas*.

En montant une pile constituée par une lame de platine entourée de cette matière noire placée dans un vase poreux, une lame de zinc amalgamée et de l'eau acidulée sulfurique, on obtient 2,4 volts. Dans les mêmes conditions, le bioxyde de plomb donne 0,7 volt.

Si l'on remplace dans cette expérience le vase poreux contenant la lame de platine entourée de son dépolarisant par une grille positive d'accumulateur chargée, on obtient un premier palier à 2,4 volts, puis après le crochet final un second palier commençant à 0,7 volt.

La capacité représentée par ce second palier est considérable; si la décharge à 2,4 volts a duré quelques heures, celle qui la suit à 0,7 volt peut durer plusieurs jours; elle se termine lorsque la plaque positive est ramenée à l'état de plomb métallique.

Enfin la matière noire extraite des alvéoles d'une positive chargée et abandonnée à elle-même à l'abri de toute poussière réductrice prend lentement uue teinte moins foncée et acquiert finalement la teinte puce du bioxyde de plomb.

Toutes ces expériences tendent à prouver qu'on a affaire à un oxyde supérieur plus riche en oxygène que $PbO^2$ au début de la décharge et qui passe à l'état de $PbO^2$ après le crochet normal de l'accumulateur.

L'analyse chimique, effectuée par pesée avant et après réduction complète de la substance par l'hydrogène (en chauffant après la réduction spontanée primitive), conduit à la formule $Pb^3O^7$ ou $Pb^2O^{4,7}$.

Ce résultat a été vérifié par une autre méthode (réduction par l'acide oxalique et dosage au permanganate).

Néanmoins, il peut subsister un doute dans l'esprit : le peroxyde électrolytique si instable qu'il perd spontanément de l'oxygène pour passer à la forme plus stable $PbO^2$ ne s'est-il pas désoxydé partiellement pendant le lavage à l'eau distillée et le séchage à l'étuve ?

Seul un dosage sur place, dans l'élément même où il a pris naissance, permettrait une détermination correcte.

Pour ce faire, j'ai monté un élément constitué par une petite positive contenant seulement 22 gr. de matière et deux grosses négatives d'une capacité de 40 ampères-heure.

Dans ces conditions, la décharge est limitée par l'épuisement de la positive, ce qui permet, en admettant qu'elle passe à l'état de

$PbO^2$, de calculer l'oxygène libéré et de connaître par conséquent la formule chimique du peroxyde.

On trouve ainsi $Pb^2O^{5.2}$, soit 4 0/0 en plus de la formule $Pb^2O^5$ qui a déjà été indiquée par Dreviecki (1) comme représentant la constitution probable de la matière active positive. Ce corps serait l'anhydride de l'acide perplombique $Pb^2O^6H^2$.

Si l'analyse chimique donne un résultat par défaut étant donnée la désoxydation spontanée de ce peroxyde, on comprend d'autre part que l'analyse électrolytique fournisse un résultat par excès, vu les produits secondaires très oxydants qui prennent naissance à la positive par l'électrolyse : eau oxygénée, ozone et peut-être même acide persulfurique. La présence de ces produits augmente apparemment de 4 0/0 la capacité réelle de la positive. Cette expérience montre qu'il faut $7^{gr},86$ de $Pb^2O^5$ pour fournir 1 ampère-heure.

Une dernière propriété physique, la résistivité est très différente pour $PbO^2$ et $Pb^2O^5$. Si l'on désigne par 1 la conductibilité du premier de ces oxydes, $Pb^2O^5$ a au contraire une conductibilité 22 fois plus grande.

Ainsi toutes les propriétés physiques : couleur, conductibilité, force électromotrice, concordent pour indiquer que la matière active positive n'est pas $PbO^2$. D'autre part, les propriétés chimiques sont également différentes et l'analyse du produit confirme cette manière de voir.

### *Etude de la négative.*

Les diverses théories émises en vue d'expliquer le mécanisme du fonctionnement de l'accumulateur sont à peu près d'accord pour admettre que le plomb réduit, constituant la matière active négative après charge, se transforme après décharge en sulfate normal de plomb $PbSO^4$.

Ici encore les faits semblent être en contradiction avec cette supposition.

Une première remarque, faite déjà par Planté lui-même, s'accorde mal avec la formation d'un sel blanc : « Si l'on décharge, dit-il, un de ces couples (2) en faisant par exemple rougir un fil de platine, la lame négative conserve d'abord dans sa partie extérieure visible la teinte gris clair du plomb métallique pendant presque tout le temps que dure l'incandescence ; mais dès que le fil cesse de

(1) *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. 6, p. 414.
(2) *Recherches sur l'électricité*, p. 69, § 68.

rougir, on voit apparaître un voile sombre qui recouvre la surface extérieure de la lame et lui donne une teinte d'un gris plus foncé. »

Planté attribuait ce « voile d'oxyde » comme il le nomme plus loin dans son ouvrage, à une oxydation pure et simple de la négative, car il n'avait pas entrevu que le radical acide pût entrer en jeu dans le fonctionnement de son élément; pour lui, l'accumulateur an plomb fonctionnait comme le voltamètre à lames de platine, où le plomb accumulerait simplement l'oxygène de l'électrolyse pour produire des oxydes.

J'ai voulu savoir si ce changement de teinte très net était superficiel ou intéressait au contraire toute la masse.

Pour cela, la pâte de litharge et d'acide étendu employée pour garnir les alvéoles des grilles négatives, a été tassée au fond d'un tube de verre portant un fil de plomb le traversant en guise d'électrode. Après durcissement de cette pâte, le tube a été rempli d'eau acidulée et l'on a formé comme d'habitude cette négative, en employant une positive verticale plongeant dans le liquide.

Après formation, si l'on fait débiter ce petit élément, on voit une zône d'un gris, très foncé presque noir, commencer par la surface de la matière négative et gagner graduellement toute la masse.

Si l'on recharge cet élément, la réduction a lieu *par la surface* en ramenant la teinte au gris clair, ce qui montre que la matière épuisée par la décharge garde une certaine conductibilité.

Enfin si l'on détache la pastille négative déchargée et si on la met à l'air, elle *blanchit* rapidement.

J'expliquerai plus loin ce changement de couleur.

Une autre remarque tend également à prouver que ce n'est pas le sulfate plombique blanc qui prend naissance pendant la décharge. On sait que la variation de poids de la négative est rigoureusement proportionnelle aux ampères-heure débités (1), mais d'autre part ces ampères-heure sont loin de correspondre au poids de plomb réduit contenu dans la plaque.

Il faudrait théoriquement 9gr,86 de plomb pour produire l'ampère-heure; mes expériences effectuées sur une petite grille négative, travaillant entre deux grosses positives de 40 ampères-heure de capacité, m'ont montré qu'il faut de 11 gr. à 12 gr. de plomb réduit pour fournir 1 ampère-heure (2).

(1) En ce qui concerne la positive la variation de poids est insensible; certains auteurs l'ont même trouvé négative, la plaque étant plus légère après décharge.

(2) La décharge faite dans ces conditions est évidemment limitée par l'épui-

Le poids de matière active négative n'était que de 25 gr. et l'on pout penser que, dans ces conditions de décharge, cette matière a dû donner tout ce qu'elle pouvait.

La grande différence du chiffre expérimental (d'ailleurs indiqué déjà par les praticiens), avec la valeur théorique, est très difficilement explicable si l'on admet la formation de sulfate plombique. En effet une pastille négative épuisée par décharge, lavée à l'eau distillée puis brisée, ne montre dans sa cassure examinée au microscope aucune partie métallique. Ce n'est que par écrasement sous la lame d'un canif qu'on aperçoit de petites paillettes de plomb laminé par l'acier.

J'ai conclu, de ces diverses remarques, que la matière négative déchargée est un sous-sulfate de plomb, ou sulfate plombeux, qui aurait sans doute la formule $SO^4Pb^2$ et correspondrait à l'oxyde plombeux connu $Pb^2O$ de *couleur noire* (1).

Cet oxyde inférieur s'obtient en chauffant à 300° de l'oxalate de plomb dans l'acide carbonique.

Si l'on admet la production de sulfate plombeux, il faudrait d'après les lois de l'électrolyse $2 \times 3,86$ soit $7^{gr},72$ de plomb pour produire l'ampère-heure.

Cette valeur est encore très éloignée de celle indiquée par l'expérience, mais il faut considérer encore que pendant la décharge même, il y a une action locale de l'acide sur le plomb et qui ne produit pas de courant.

J'ai démontré ce fait de la manière suivante :

Après décharge, la petite plaque sur laquelle je faisais mes mesures a été longuement lavée à l'eau distillée, puis rechargée dans de l'eau distillée entre deux lames de platine (2). Le volume d'eau distillée étant de 400 cc. on pouvait négliger ce qui restait dans la plaque $3^{cc},4$ (ce qui donne à ce plomb spongieux une densité apparente de 6,2).

sement de la matière négative. Le crochet final est extrêmement brusque, ce qui semble indiquer une réaction bien limitée.

La décharge obtenue inversement en employant une petite positive travaillant entre deux grosses négatives donne au contraire un coude final beaucoup plus arrondi.

J'expliquerai plus loin ces particularités.

(1) La présence constatée de parcelles métalliques non attaquées s'explique plus facilement au milieu d'un sel plombeux que plombique.

(2) Cette charge se faisait à 110 volts, avec interposition d'une résistance de 1000 ohms. Dans ces conditions un très faible courant passe au début et libère l'acide fixé, ce qui rend l'eau conductrice et permet une charge normale à 0,1 ampère au bout de quelques minutes.

Le titrage acidimétrique de la liqueur sulfurique obtenue a fourni, tant par le dosage au tournesol que par celui au chlorure de baryum, une fixation d'acide de 10 0/0 supérieure à celle calculée par les ampères-heure fournis.

J'ai recommencé cet essai en laissant séjourner pendant 20 heures (durée de la décharge précédente) la plaque dans l'acide, *mais sans faire débiter l'élément.* Le dosage de l'acide fixé dans ces nouvelles conditions mesure l'usure locale; ce dosage a fourni les 10 0/0 fixés en trop dans la première décharge.

Ainsi donc en 20 heures, il a été fixé 10 0/0 en trop d'acide et par conséquent 10 0/0 de plomb ont été attaqués inutilement, ce qui porte à $7,72 + 0,77 = 8^{gr},49$ de plomb par ampère-heure le poids de ce métal attaqué.

Il ne reste donc que $11 - 8,49 = 2^{gr},51$ de plomb inactif, visible par écrasement de la pastille déchargée.

## *Résumé et conclusions.*

En résumé, l'expérience montre que le fonctionnement de l'accumulateur est analogue à celui d'une pile ordinaire; il est dû à l'attaque de la négativo qui donne un sulfate plombeux, $Pb^2SO^4$, de couleur presque noire et qui correspond à l'oxyde plombeux $Pb^2O$ connu des chimistes.

11 gr. sont nécessaires à la production pratique d'un ampère-heure dans le couple Planté (décharge en 20 heures), ces 11 gr. se répartissent ainsi :

| | |
|---|---|
| Plomb fournissant le courant | 7,72 |
| — attaqué par usure locale (1) | 0,77 |
| — non attaqué | 2,51 |

(1) Jumeau, daus son remarquable Traité *Les accumulateurs électriques*, donne le résultat de ses recherches sur la perte de charge de la positive et de la négative en fonction du temps. La courbe 136, p. 347 de cet ouvrage, montre qu'au bout de 1 mois, la positive n'a perdu que 5 0/0, tandis que la négative a perdu 33 0/0, valeur voisine de celle que nous avons observée nous même pour la baisse de charge totale.

Le dégagement continu de bulles d'hydrogène, autour des plaques négatives d'une batterie au repos, rend bien visible cette attaque lente du plomb par l'acide sulfurique.

L'usure locale déterminée dans l'expérience que j'ai faite doit être plus grande que celle qui se produit dans les éléments ordinaires, les surfaces des deux grosses positives étant de 125 fois celle de la petite positive.

Dans ces conditions l'électrolyte doit être très oxydant ce qui favorise la sulfatation, comme nous l'avons vu.

La dépolarisation est due à la réduction, à l'état de $PbO^2$, d'un peroxyde répondant à la formule $Pb^2O^5$, et qui peut être considéré comme l'anhydre de l'acide perplombique. Ce corps est d'un beau noir, endothermique et extrêmement oxydant. Monté comme dépolarisant dans une pile ordinaire à zinc et eau acidulée sulfurique, en le tassant autour d'une lame de platine, il donne 2,4 volts, tandis que $PbO^2$ ne donne que 0,7 volt.

La résistivité de ce peroxyde de plomb électrolytique est 22 fois moindre que celle de $PbO^2$.

Enfin, au point de vue chimique, il est réduit par l'hydrogène sec avec élévation de température, production de $PbO^2$ et dégagement de vapeur d'eau.

A la négative, la décharge donne lieu à un sulfate plombeux de couleur presque noire et correspondant à l'oxyde plombeux $Pb^2O$ également noir et connu en chimie.

Ce sulfate plombeux a une certaine conductibilité, $PbSO^4$ est au contraire isolant (1).

Les deux composés nouveaux que nous avons rencontrés dans cette étude de l'accumulateur, l'un $Pb^2O^5$ formé à la positive pendant la charge, l'autre $Pb^2SO^4$ qui prend naissance à la négative pendant la décharge, n'ont pas été étudiés en thermochimie.

Nous pouvons cependant nous faire une idée des chaleurs qu'ils dégagent en se formant :

La force électromotrice de l'acomulateur au plomb 2 volts, correspond à 89,23 calories, somme des réactions effectuées à la négative et à la positive.

Si l'on remplace dans cet accumulateur le plomb de la négative par du cuivre on obtient une force électromotrice correspondant, d'après les données thermochimiques de Thomson, à 65,67 calories.

Or, d'après le même auteur, la sulfatation du cuivre ne donnerait que 55,96 calories.

La différence 65,67 — 55,96 = 9,71 calories correspondrait à la décomposition de $Pb^2O^5$ ; elle est *positive* ce qui montre que ce composé est endothermique.

Ceci nous permet de calculer les calories dégagées par la forma-

(1) Cette remarque explique la brusquerie do crochet final, lorsque la décharge est limitée par la capacité de la négative : quand tout le plomb spongieux est transformé en $Pb^2SO^4$, le crochet se produit car à ce moment ce sous-sulfate sous l'influence du courant se transforme à son tour en $SO^4Pb$ isolant qui le recouvre d'une gaine protectrice. De mes essais, il résulte que dans ce cas, le crochet de fin de décharge est dû à une énorme et très brusque augmentation de résistance intérieure et non à une chute de force électromotrice.

tion du sulfate plombeux à la négative dans l'accumulateur au plomb.

On a, en effet :

$$x + 9,71 = 89,23$$

d'où :

$$x = 79,52 \text{ calories}$$

D'autre part la chaleur de formation du sulfate plombique normal est connue; elle est de 73,8 calories. Le sulfate plombeux dégagerait donc en se formant 5,72 calories de plus que le sulfate normal.

Ce fait ne doit pas nous étonner; c'est une règle presque absolue en thermochimie que les premières molécules de radical acide ou d'oxygène qui se fixent sur un métal dégagent plus de chaleur que les dernières (1).

Ainsi s'explique la force électromotrice élevée de l'accumulateur au plomb par production à la négative d'un sel de plomb dégageant plus de chaleur en se formant que le sulfate normal, et la présence à la positive d'un peroxyde endothermique concourant encore par sa décomposition à la production d'une force électromotrice de 0,22 volt correspondant à sa chaleur positive de décomposition 9,71 calories.

Les réactions chimiques qui se produisent pendant la décharge et la charge sont donc :

$$Pb^2 + SO^4H^2 + Pb^2O^5 \rightleftarrows SO^4Pb^2 + H^2O + 2PbO^2$$

Ces réactions montrent que théoriquement le poids de plomb engagé sur chaque électrode est le même. Pratiquement, l'expérience nous a montré que pour une décharge de 20 heures, il n'y a environ que 70 0/0 du plomb utilement attaqué; 7 0/0 sont attaqués par usure locale et 2 à 3 0/0 restent inaltérés.

(1) La chaleur de formation du sulfate de plomb normal correspond à une force électromotrice de 1,65 volt; colle du sulfate plombeux à 1,78 volt. La différence 0,13 volt en faveur de la négative spongieuse où tend à se former surtout le sous-sel, s'explique ainsi facilement.

Il n'est donc pas besoin de recourir à l'hypothèse d'un hydrure de plomb, ni de plomb à un état allotropique spécial pour expliquer la force électromotrice élevée donnée par la négative par rapport à une lame de plomb ordinaire qui ne serait que de 1,60 volt, d'après Darriens.

Jumeau d'autre part n'a trouvé aucune variation dans la force électromotrice d'un accumulateur en remplaçant la négative par une lame de plomb fraîchement grattée.

Le pourcentage du plomb inattaqué dépend évidemment de la grosseur des cristaux de plomb formant la masse négative; ces cristaux tendent à augmenter de grosseur avec le nombre de charges, ce qui explique la baisse de capacité de la négative dans les vieux éléments.

L'usure locale indiquée par l'expérience peut sembler considérable pour le temps pendant lequel l'élément d'essai a débité. Il est bien probable que cette action locale très énergique au début, lorsque l'éponge de plomb réduit formée par la négative est bien décapée, diminue rapidement lorsqu'une pellicule de sulfate s'est formée à sa surface et joue le rôle de couche protectrice.

Les praticiens ont coutume de dire qu'un accumulateur perd 1 0/0 de sa charge par jour, ce qui montrerait que l'action locale se lait suivant une loi exponentielle : cette attaque serait donc particulièrement vive pendant les premières heures qui suivent la charge.

Mes expériences ont confirmé la grande tendance que possède la matière active négative à s'oxyder pour passer à l'état de sulfate normal d'après la réaction :

$$SO^4H^2 + Pb + O = SO^4Pb + H^2O \quad (1)$$

De même le sulfate plombeux formé pendant la décharge normale se transforme très rapidement à l'air en sulfate normal blanc grâce à l'acide sulfurique qui l'imprègne :

$$SO^4Pb^2 + SO^4H^2 + O = 2SO^4Pb + H^2O$$

D'où la recommandation des constructeurs de ne laisser jamais au repos une batterie déchargée.

Dans ces conditions, en effet, grâce à l'oxygène de l'air dissous dans l'acide ou provenant du voisinage immédiat des positives, la réaction précédente se produirait et la batterie dite *sulfatée* ne pourrait que très péniblement être ramenée à l'état normal.

Mes expériences relatives à la mesure de résistivité des corps formés dans l'accumulateur ont montré en effet que le sulfate normal de plomb peut être considéré comme un isolant parfait.

Ce n'est sans doute que par électrolyse de sa solution dans l'acide de l'électrolyte, qu'on parvient à le réduire.

Au contraire $SO^4Pb^2$ semble avoir une assez bonne conductibilité; sa grande oxydabilité, même lavé et dépouillé de toute trace d'acide, ne m'a pas permis de faire des mesures à ce sujet.

(1) On sait qu'une négative chargée, sortie du bac qui la contenait et mise à l'air devient brûlante en blanchissant.

Les expériences qui précèdent permettent d'analyser le fonctionnement de l'accumulateur dans tous ses détails. J'ai observé par exemple que le crochet de fin de décharge est très brusque dans le cas d'un élément à positives prépondérantes, bien que le voltage de cet élément à circuit ouvert après décharge soit encore très élevé. Au contraire, si les négatives ont plus de capacité que les positives et que la décharge soit limitée par ces dernières, le crochet final est plus arrondi et le voltage à circuit ouvert est très faible.

Dans le premier cas, en effet, le crochet est dû à une énorme augmentation de la résistance intérieure due à la formation de sulfate normal $PbSO^4$ qui est isolant comme on sait. Toutefois à circuit ouvert le voltage est encore de 1,7 volt à 1,8 volt car on trouve en présence dans l'élément du peroxyde $Pb^2O^5$ non réduit et à la négative le plomb de la grille support.

Au contraire, dans le cas de positives insuffisantes, on trouve après décharge $PbO^2$ à la positive, et à la négative du plomb spongieux incomplètement transformé en $Pb^2SO^4$.

Le crochet est dû principalement dans ce dernier cas à la chute du voltage qui tombe de 2 volts à 0,3 volt ($Pb - PbO^2$).

Il résulte de ce qui précède qu'en fonctionnement normal jamais il ne se forme de sulfate de plomb $SO^4Pb$ pendant la décharge; ce n'est qu'après le crochet final que ce composé peut prendre naissance à la négative par la sulfatation du sulfate plombeux, ou à la positive lorsque la réduction profonde de la matière active peut donner lieu à des oxydes inférieurs à $PbO^2$. Dans ce dernier cas, ces oxydes peuvent en effet, par l'action ultérieure de l'électrolyte, passer à l'état de sulfate normal. Ces deux cas de sulfatation profonde des électrodes sont à éviter car ce composé insoluble et isolant repasse difficilement à l'état de plomb spongieux à la négative ou de peroxyde de $Pb^2O^5$ à la positive.

Le minimum de poids de l'ensemble des plaques pour une capacité donnée, sera obtenu quand les poids de peroxyde et de plomb réduit des positives et des négatives sera dans le rapport $\frac{7,86}{11,0}$ (1).

J'ai rencontré dans cette étude deux composés peu connus dont l'un même, le sulfate plombeux $Pb^2SO^4$, ne parait pas avoir été signalé; l'autre, $Pb^2O^5$ ou peut-être $Pb^2O^6H^2$, a été entrevu par Dreviecki. Ce dernier composé, en raison de son insolubilité et de

(1) Ce rapport voisin de 2/3 est réalisé sensiblement dans les éléments à 5 plaques dont 3 négatives et 2 positives identiques.

celle de $PbO^2$ auquel il donne naissance par réduction, pourrait sans doute être employé avantageusement comme oxydant en chimie organique.

Il se prépare très facilement par oxydation électrolytique du minium en milieu sulfurique : le minium est placé dans un vase poreux; en évitant de trop tasser, ce qui pourrait briser le vase poreux par suite du foisonnement de la matière, et le courant est amené par une lame de platine ou plus simplement de plomb fixée dans la masse.

**N° 31. — Sur un nouveau procédé de préparation de certains composés complexes du platine et de ses analogues; par M. L. TSCHUGÆFF.**

(3.3.1919)

On sait que certains atomes élémentaires et certains groupements atomiques possèdent une tendance exceptionnellement prononcée à entrer en union directe avec l'atome central métallique de la molécule complexe dont ils font partie; ou bien, d'après la notation de M. A. Werner, ils possèdent une tendance à rester dans la première sphère de coordination de l'atome central. C'est par exemple le cas pour l'atome de l'iode. pour les groupements nitro ($NO^2$) et oxalato ($C^2O^4$) dans les complexes que le cobalt, le platine et une série d'autres métaux lourds engendrent avec l'ammoniaque, avec les amines, avec les sulfures organiques et avec d'autres corps de nature plus ou moins basique.

P. T. Cleve (1) fut le premier qui s'est servi de ce fait remarquable pour préparer des composés platineux de la formule générale $[Pt.2a.I^2]$ analogues au chlorure de la première base de Reiset $[Pt2NH^3Cl^2]$, en partant des sels appartenant au type supérieur $[Pt.4a]X^2$ et de l'iodure de potassium : $[Pt.4a]X^2 + 2KI = [Pt.2a.I^2] + 2a + 2KX$.

En se servant d'une méthode analogue j'ai réussi tout récemment en commun avec M. Lebedinski à préparer un nouveau composé du rhodium $[Rh.3a.X^3]$ appartenant au type non-électrolyte dont les représentants sont inconnus jusqu'à présent. Le corps en question se laisse préparer bien facilement par l'action de l'oxalate de potassium sur le chlorure dichloro-rhodi-tétrapyridique $[Rh.4Py\ Cl^2]Cl$ obtenu pour la première fois par le feu savant danois S. M. Jörgensen (2). La réaction s'accomplit en quelques

(1) *On ammoniacal platinum bases*, Stockholm, 1872.

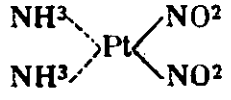
(2) S. M. Jörgensen, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1883, (2), t. 27, p. 478.

instants par ébullition en solution aqueuse; il se forme un précipité abondant de couleur jaune-pâle formé d'aiguilles microscopiques très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. La composition de ce corps correspond à la formule brute $Rh.Cl.(C^2O^4).3Py$. Sa formation est accompagnée d'une mise en liberté de pyridine :

$$[Rh.4Py.Cl^2]Cl + K^2C^2O^4 = Rh.Cl.(C^2O^4).3Py + Py + 2KCl.$$

Dans le nouveau composé le chlorure ainsi que le groupement oxalato sont complètement masqués. On a donc, en effet, un non-électrolyte $[Rh.3Py.Cl.(C^2O^4)]$, le groupement oxalato occupant comme d'habitude deux places de coordination.

Des recherches ultérieures exécutées dans mon laboratoire ont démontré qu'on peut se servir du même principe fondamental pour élaborer une autre méthode très commode de préparation des complexes surtout quand il s'agit de composés appartenant aux types inférieurs. Cette méthode s'appuie sur le fait, démontré depuis quelque temps par moi et par mes élèves, que dans les réactions qui ont lieu entre les platonitrites et les iodoplatinites solubles d'une part, et l'ammoniaque ainsi que les amines organiques de l'autre, les premières molécules de l'ammoniaque etc. se fixent bien plus rapidement que les molécules ultérieures. C'est ainsi que j'ai fait voir en commun avec M. S. Kiltinovic (1) que les platonitrites $[Pt(NO^2)^4]M^2$ engendrent avec l'ammoniaque et avec les amines des composés analogues au chlorure de Peyrone et possédant la configuration *cis*, p. ex. :



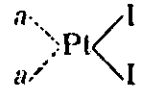

En chauffant le dérivé ammonié $[Pt2NH^3(NO^2)^2]$ avec $NH^3$ on peut fixer encore une molécule d'ammoniaque avec formation du sel $[Pt3NH^3NO^2]NO^2$ appartenant à la série dite de Cleve, et ce n'est que par un chauffage prolongé avec un grand excès d'ammoniaque qu'on peut fixer la quatrième molécule de $NH^3$ pour obtenir le nitrite de la première base de Reiset $[Pt4NH^3](NO^2)^2$.

Grâce à cette différence de vitesse la réaction peut être arrêtée à chaque phase voulue, et le produit qu'on obtient ainsi est toujours sensiblement pur. Par contre, l'action de l'ammoniaque sur les chloroplatinites solubles donne naissance à un mélange complexe composé de produits différents, tel que le chlorure de

(1) *Journ. of the Chemical Society*, 1916, t. 109, p. 1286.

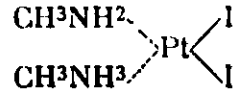
Peyrone, le sel vert de Magnus, le chlorurede la 1re base de Reiset, les sels de Cossa et de Cleve etc.

Depuis peu nous avons appliqué cette même réaction, M. Pschenitzine et moi, à la préparation des composés analogues de l'iode [Pt.2*a*.I²] appartenant à la série *cis* :



Pour obtenir le dérivé ammonié [Pt2NH³.I²] on a préparé une solution do l'iodoplatinite en chauffant du $K^2PtCl^4$ avec de l'iodure de potassium en solution aqueuse, puis on ajoute de l'ammoniaque et on chauffe à l'ébullition. Le liquide presque noir s'éclaircit rapidement et un précipité abondant de couleur jaune-brunâtre nettement cristallin se dépose en même temps. Le composé est presque pur. Sa constitution a été vérifiée en le transformant en chlorure de Peyrone par action du chlorure d'argent.

En remplaçant dans la réaction ci-dessus l'ammoniaque par la méthylamine nous avons obtenu d'une manière tout à fait analogue le composé *cis* :



Tandis que le chlorure correspondant n'a pu être obtenu (1) par l'action de la méthylamine sur le chloroplatinite de potassium, le produit unique de cette réaction étant le sel vert [Pt.4 CH³NH³]PtCl⁴ analogue au sel de Magnus.

La même méthode peut servir aussi bien pour préparer certains composés complexes du rhodium correspondant aux types inférieurs peu connus jusqu'à ce moment. C'est ainsi que j'ai pu préparer en commun avec M. Lebedinski le composé du rhodium [Rh3NH³I³] appartenant au type non-électrolyte. Dans ce but on chauffe l'iodure de rhodium $RhI^3$ avec de l'ammoniaque aqueuse en excès, la réaction étant favorisée par la présence de l'iodure de potassium dans la solution.

On obtient ainsi des prismes microscopiques de couleur rouge-brunâtre très peu solubles dans l'eau même à l'ébullition. On peut cependant les recristalliser dans une quantité très grande d'eau chaude. Dans ce composé, l'iode ainsi que l'ammoniaque se trouvent à l'état complètement dissimulé.

(1) S. M. Jörgensen, *Journ. f. prakt Ch.*, 1886, (2), t. **33**, p. 489.

On se rappellera à cette occasion que l'action de l'ammoniaque sur les chlororhodites alcalins tels que $K^3[RhCl^6]$ ne s'arrête pas à la formation du complexe $[Rh.3NH^3.Cl^3]$ qui n'a pas même pu être préparé jusqu'ici. Ce n'est que le sel purpureo $[Rh5NH^3Cl]Cl^2$ qui prend naissance dans cette réaction.

L'étude de la réaction générale ainsi que des composés complexes décrits sommairement dans la note actuelle est continuée dans mon laboratoire.

## N° 32. — Observation sur l'attaque du platine et de l'or par les alcalis; par L. QUENNESSEN.

(14.3.1919).

Dans une note récente, MM. Paul Nicolardot et Claude Chatelot ont montré l'action des alcalis sur les creusets en alliage de platine et d'or (*Bull.*, [4], 1919, t. **25**, p. 4.)

Les expériences faites d'abord dans des creusets de platine ont confirmé que ces appareils ne devaient pas être employés en présence de potasse ou de soude.

Les creusets en or pur et non allié au platine furent recommandés par St-Claire Deville pour purifier l'iridium, lors des travaux sur le mètre international, et dont publication fut faite par Georges Matthey (*Chem. News*, 1879, t. **39**, p. 175).

Le procédé consistait à attaquer dans un vase en or l'iridium par un mélange de potasse caustique et de nitre; on chassait ensuite le ruthénium par une distillation dans un courant de chlore. L'or est légèrement attaqué, mais peut être éliminé en cours de traitement.

Quant à l'action du bioxyde de sodium sur les métaux du platine, sur l'or, l'argent, etc., il est utile de rappeler qu'une communication fut faite par Leidié et Quennessen, intitulée : Action du bioxyde de sodium sur les métaux de la mine de platine (*Bull.*, [3], 1902, t. **27**, p. 179).

Il est dit notamment :

« Nous avons en vain cherché parmi ceux qui servent à fabriquer les vases de chimie, un métal qui soit inattaquable par le bioxyde de sodium à la température de la réaction. L'or, le platine, le palladium, l'argent, le cuivre, le fer, le nickel (sous forme de métal travaillé) sont attaqués dans la proportion de 3 à 5 0/0 de leur poids. Nos préférences se sont arrêtées sur le nickel, parce que c'est un de ceux qui s'attaquent le moins (3 0/0 environ) et, de plus, parce que son oxyde peut être facilement éliminé par

| Désignation. | Composition. | Poids initial. | Carbonate de potasse. | Bisulfate de potasse. | Soude fondue. | Mélange fluorhydrique et sulfurique. | Perte totale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. — Creuset de platine pur | | 23.1085 | 0.0067 | 0.0005 | 0.3552 | 0 | 0.3624 |
| 2. — Creuset or platine | Au 87.5 Pt 12.5 | 14.5040 | 0.014 | 0.002 | 0.099 | 0 | 0.115 |
| 3. — Capsule « Palau » | Au 80 Pd 20 | 18.2887 | 0.0005 | 0.115 | 0.1062 | 0.0004 | 0.0286 |
| 4. — Creuset « Rhotanium C » | Au 73 Pd 27 | 10.0755 | 0.001 | 0.0145 | 0.0100 | 0 | 0.0255 |
| 5. — Creuset or Palladium A1 | Au 80 Pd 20 | 11.7170 | 0.005 | 0.012 | 0.018 | 0 | 0.035 |
| 6. — Creuset or Palladium A² | Au 80 Pd 40 | 17.4690 | 0.0001 | 0.031 | 0.0556 | 0 | 0.0870 |
| 7. — Creuset or Palladium B1 | Au 70 Pd 30 | 19.6798 | 0.0001 | 0.0105 | 0.0489 | 0 | 0.0605 |
| 8. — Capsule or Palladium B1 | Au 70 Pd 30 | 22.5343 | 0.0018 | 0.0135 | 0.0171 | 0.0002 | 0.0326 |

suite de son insolubilité dans l'eau, et que son carbonate est, lui aussi, éliminé par la méthode des azotites. »

C'est en se basant sur cette propriété du bioxyde de sodium, vis à vis des métaux du platine, que fut institué dans ce même travail, une nouvelle méthode d'analyse qualitative concernant ces métaux, réalisant par une seule attaque le moyen de différencier les six métaux qui nécessitaient auparavant six moyens d'attaques différents pour les caractériser.

Une autre observation s'impose aujourd'hui :

Il a été fait pendant les derniers mois des hostilités, différentes publications sur des alliages appelés à remplacer le platine dans les laboratoires; notamment dans le *Bulletin des Usines de guerre* n° 17 du 18 août 1918, p. 134.

Les essais comportaient des attaques par le carbonate de potasse, le bisulfate de potasse, la soude fondue et l'évaporation d'un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique dans les creusets en platine pur, en or allié au platine, puis en or allié au palladium, les proportions de ce dernier métal variant de 20 à 40 0/0 dans l'alliage, ainsi que le montre le tableau ci-contre intéressant à reproduire pour une compréhension plus facile.

Il est aisé de voir que le platine résistait le mieux aux agents acides mais par une conception assez bizarre de l'auteur, les pertes aux divers réactifs furent totalisées, ce qui eut pour conséquence de montrer pour le platine une perte supérieure à celles des autres alliages, constituant ainsi une erreur énorme puisque chacun sait que pour les procédés d'attaque par les alcalis, il était classique de se servir d'argent pour ces fusions (*Dictionnaire de Wurtz*, t. 1, p. 364).

En réalité le platine reste le métal par excellence grâce à son peu d'attaque par les divers réactifs acides, et la note de MM. Nicolardot et Chatelot, ainsi que celle du *Bulletin des Usines de guerre*, ont mis en relief ce point intéressant qu'aucun alliage ne pouvait se substituer au platine, ce qui confirme que le succédané ne peut remplacer le métal pur.

Il n'en reste pas moins vrai que pour chaque travail déterminé, un alliage or platine peut donner des résultats convenables, c'est ainsi qu'il est employé depuis plus de 12 ans pour la concentration de l'acide sulfurique provenant des chambres de plomb, et que je l'ai vivement recommandé vers 1910 pour certaines évaporations dans les laboratoires s'occupant de la répression des fraudes.

Comme par le passé, le matériel de laboratoire sera toujours composé d'appareils en platine et d'appareils en argent, ceux-ci

pour être employés en présence des alcalis sauf le bioxyde de sodium et les premiers pour les réactifs acides; les divers alliages préconisés s'évanouissant avant d'être entrés dans la pratique.

## N° 33. — Action des iodures alcooliques sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse : par M. Octave BAILLY.

(14.3.1919).

Les recherches classiques de Berthelot et Louguinine (1) ont montré que, lorsqu'on ajoute à une molécule d'acide orthophosphorique en solution aqueuse, une, deux, puis trois molécules d'alcali, les quantités de chaleur successivement dégagées vont en diminuant et sont respectivement de l'ordre de grandeur des chaleurs de neutralisation d'une fonction acide fort, d'une fonction acide faible et d'une fonction phénolique. Des faits d'ordre expérimental mis en lumière par Lossen et Köhler (2), joints à des arguments d'ordre théorique dus à de Forcrand (3), ont permis d'affirmer ultérieurement que, contrairement à ce qu'on pourrait déduire, *a priori*, des expériences de Berthelot et Louguinine, les trois oxhydriles de l'acide orthophosphorique sont identiques : « ce n'est que le remplacement de l'un d'eux par un métal qui influence la fonction des oxhydriles voisins et en diminue l'acidité ». Il résulte de cela que si l'on n'a pas le droit de dire que l'acide phosphorique possède une fonction analogue à la fonction phénolique, *une telle assertion est, par contre, parfaitement correcte en ce qui concerne les phosphates monoacides.*

Ceci posé, on sait que H. King et L. Pyman (4) ont montré que de même que les phénates alcalins réagissent sur l'α-monochlorhydrine de la glycérine en solution aqueuse pour donner naissance aux α-phénoxypropanediols, le phosphate neutre de sodium, dans les mêmes conditions, réagit sur la même chlorhydrine, avec formation d'α-glycérophosphate de sodium. Il était, dès lors, parfaitement logique de se demander, en tenant compte de l'analogie fonctionnelle des phénols et des phosphates monoacides alcalins ou ce qui revient au même des phénates et des phosphates neutres alcalins, si, de même que la première des réactions ci-dessus n'est qu'un cas particulier d'un procédé général de synthèse des

(1) Berthelot et Longuinine, *Ann. chim. phys.*, 5e série, 1876, t. **9**.
(2) Lossen et Kohler, *Lieb. Ann. ch.*, 1891, t. **262**, p. 209.
(3) De Forcrand, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 610.
(4) H. King et L. Pyman, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, **106**, p. 1238.

éthers oxydes mixtes alcoylphénoliques, la seconde ne constituait pas, elle aussi, un simple cas particulier d'une méthode générale de synthèse des monoéthers orthophosphoriques.

J'ai été ainsi amené à étudier l'action des dérivés halogénés gras et des alcoylsulfates sur le phosphate trisodique en solution aqueuse. Je vais relater, dans ce mémoire, les résultats obtenus avec les iodures alcooliques.

J'ai constaté que les iodures alcooliques réagissent sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse avec formation du monoéther orthophosphorique ou acide monoalcoylorthophosphorique correspondant, *mais dans le cas des premiers termes de la série seulement.*

Cette observation restrictive trouve facilement son explication dans les faits suivants, mis en évidence par l'expérience. Une partie du phosphate trisodique subit, sous l'influence de l'eau qui le dissout, une dissociation dite hydrolytique qui se traduit par l'existence, dans la solution, de phosphate bisodique et de soude à l'état libre :

$$PO^4Na^3 + H^2O \rightleftarrows PO^4Na^2H + Na.OH$$

L'iodure alcoolique mis en œuvre se trouve, par suite, engagé dans un double processus réactionnel. Alors qu'une partie réagit sur le phosphate trialcalin avec élimination d'iodure alcalin et soudure des deux restes de molécules :

$$(1) \qquad PO(ONa)^3 + IR = NaI + PO(ONa)^2OR$$

une autre partie est corrélativement saponifiée par l'alcali libre provenant de la dissociation hydrolytique de $PO^4Na^3$ :

$$(2) \qquad IR + Na.OH = NaI + R.OH$$

Or, au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série des iodures alcooliques, la réaction (1) s'effectue avec une difficulté croissante et il faut, pour la provoquer, chauffer de plus en plus fortement, et de plus en plus longuement la liqueur. Il en résulte que la réaction corrélative et parasite de saponification (2) prend alors une importance de plus en plus grande et finit par absorber la majeure partie des substances réagissantes, annihilant ainsi ou presque la réaction synthétisante (1).

En fait, les rendements obtenus, très satisfaisants dans le cas des iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'allyle avec lesquels la réaction (1) l'emporte sur la réaction (2), deviennent

mauvais dans le cas des autres iodures avec lesquels la réaction (2) l'emporte subitement et catégoriquement sur la réaction (1).

J'ajouterai, qu'outre une quantité prépondérante de monoéther, il se forme toujours, dans l'action des iodures alcooliques sur le phosphate trisodique, une petite quantité de diéther monophosphorique :

$$PO^4Na^3 + 2RI = PO\begin{cases} ONa \\ OR \\ OR \end{cases} + 2NaI$$

Enfin, avant de passer à la description précise des faits observés, j'examinerai un point d'ordre général. Il était permis de penser que le phosphate de sodium réagissant sous une forme tautomérique (analogie avec l'arsénite de sodium), il n'y avait peut-être pas formation, dans l'action de $PO^4Na^3$ sur les iodures alcooliques, d'un *éther* (alcoylphosphate), mais d'un *composé desmotrope* (alcoylphosphinate), dans lequel le reste alcoolique serait directement soudé au phosphore. J'ai voulu, avant toute chose, soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental.

Par action de l'acide sulfurique sur le sel de baryum provenant de l'action du phosphate trisodique sur l'iodure de méthyle $PO^4BaCH^3$, j'ai préparé une solution de l'acide correspondant $PO^4H^2CH^3$, que j'ai amenée exactement à la concentration N/10, puis j'ai chauffé 50 cc. de cette solution au B.-M. à la température de 88° pendant 100 h. Au bout de ce temps, j'ai constaté que la liqueur additionnée de mixture ammoniacomagnésienne laissait précipiter du phosphate ammoniacomagnésien. Ce fait cadre avec l'hypothèse d'un monoéther phosphorique et non avec celle d'un corps tautomère.

De plus, ayant recueilli, lavé et calciné le phosphate ammoniacomagnésien produit, j'ai constaté qu'il engendrait $0^{gr},2406$ de pyrophosphate de magnésie. Il était facile de tirer de ce résultat un nouvel argument, d'ordre quantitatif cette fois, en faveur de la première hypothèse. En effet, supposons exacte cette première hypothèse et appelons $x$ la proportion exprimée en molécules d'acide monométhylphosphorique non décomposé au temps $t$ par rapport à une molécule d'acide mise en expérience, puis écrivons que les faits se passent conformément à la loi d'action des masses. Il vient :

$$\frac{dx}{dt} = -kx$$

$k$ désignant la constante d'hydrolyse. En intégrant en tenant compte des conditions initiales, on a :

$$k = -\frac{\text{Log } x}{t}$$

soit en passant des logarithmes népériens aux logarithmes ordinaires :

$$k = \frac{2,3 \text{ colog } x}{t}$$

Ici on peut écrire :

$$x = \frac{111 - (0,2106 \times 200)}{111} = 0^{\text{mol}},5665$$

D'où :

$$k = \frac{2,3 \text{ colog } 0,5665}{100} = 0,00567$$

Or, Cavalier (1) a trouvé en opérant dans des conditions identiques pour l'acide monométhylphosphorique provenant de l'éthérification directe de $CH^3.OH$ par $P^2O^5$ :

$$k = 0,00560$$

Le composé soumis à l'identification expérimentale est donc bien le monoéthér méthylique de l'acide orthophosphorique.

Une expérience analogue a été faite avec le composé $PO^4H^2C^2H^5$ provenant de l'action de $PO^4Na^3$ sur $IC^2H^5$. On a trouvé $0^{gr},1520$ de pyrophosphate de magnésie, soit :

$$x = \frac{111 - (0,1520 \times 200)}{111} = 0,7261$$

D'où :

$$k = \frac{2,3 \text{ colog } 0,7261}{100} = 0,00320$$

Or, Cavalier (2) a trouvé pour l'acide monoéthylphosphorique :

$$k = 0,00315$$

Il est donc permis de conclure que l'*action des iodures alcooliques sur les phosphates trialcalins conduit bien à l'obtention*

(1) J. Cavalier, *Ann. chim. phys.*, 7e série, 1899, t. 18, p. 449.
(2) J. Cavalier, *loc. cit.*

*des monoéthers orthophosphoriques et non à celle de corps tautomères.*

*Action de $ICH^3$ sur $PO^4Na^3$.*

Cette action conduisant à l'obtention des méthylphosphates, je rappellerai succinctement l'histoire de ces corps.

L'acide méthylphosphorique a été préparé par H. Schiff (1) par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool méthylique puis par J. Cavalier (2) par action de l'anhydride phosphorique sur le même alcool. H. Schiff a préparé et analysé les méthylphosphates neutres de baryum et de calcium auxquels il attribue les formules $PO(O.Ba.O)(O.CH^3) + 2H^2O$ et $PO(O.Ca.O)(O.CH^3) + 2H^2O$. Outre de nombreux méthylphosphates *acides* alcalins et alcalino-terreux, J. Cavalier a étudié le premier des deux sels *neutres* ci-dessus auquel il assigne une seule molécule d'eau de cristallisation $PO(O.Ba.O)(O.CH^3) + H^2O$.

Pour étudier l'action de l'iodure de méthyle sur le phosphate trisodique, j'ai opéré de la façon suivante :

A une solution $\frac{N}{2}$ de phosphate trisodique renfermée dans un flacon à parois épaisses susceptibles de résister à la pression (3) et ainsi préparée :

| | |
|---|---|
| $PO^4Na^2H + 12H^2O$ | $71^{gr},60$ |
| Solution N de NaOH | 200 cc. |

Eau quantité suffisante pour faire 400 cc.

j'ai ajouté :

| | |
|---|---|
| Iodure de méthyle | $28^{gr},40$ |

J'ai fermé le flacon au moyen d'un bouchon de caoutchouc que j'ai solidement ficelé au goulot, puis je l'ai abandonné à l'étuve à 60-65° en ayant soin de l'agiter énergiquement de temps en temps. Au bout de quelques heures, l'iodure de méthyle étant complètement disparu, j'ai laissé refroidir la liqueur, j'ai complété le volume à 500 cc. et j'ai procédé à l'examen analytique suivant :

J'ai constaté que :

1° Pour neutraliser 20 cc. de liqueur en présence de phtaléïne

(1) H. Schiff, *Ann. Chem.*, 1857, t. 102, p. 334.

(2) J. Cavalier, *loc. cit.*

(3) Une demi-bouteille à champagne remplit bien cette fonction.

du phénol, il faut utiliser $n = 3$ cc. de solution $\frac{N}{5}$ de $SO^4H^2$;

2° Pour passer ensuite sur la même prise d'essai de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine, il faut employer $N = 7^{cc},6$ de solution N du même acide;

3° Pour précipiter intégralement l'iode de l'iodure de sodium contenu dans 2 cc. de liqueur, il faut utiliser $7^{cc},8$ de solution N/10 de nitrate d'argent;

4° 20 cc. de liqueur additionnés d'un excès de réactif ammoniacomagnésien abandonnent un précipité de phosphate ammoniacomagnésien qui recueilli, lavé, séché et calciné, engendre un poids $p = 0^{gr},1905$ de pyrophosphate de magnésie.

Si l'on appelle $x$ et $y$ les quantités de monométhylphosphate neutre de sodium et de diméthylphosphate de sodium formées et $z$ la quantité d'iodure de méthyle saponifié, ces quantités étant exprimées en molécules et rapportées à une molécule de $PO^4Na^3$ ou de $ICH^3$ mis en œuvre, on peut écrire :

1° $$x + y + z = 0^{mol},9250$$

3° $$x + 2y + z = 0^{mol},9750$$

4° $$x + y = 0^{mol},7855$$

D'où l'on tire facilement :

$$x = 0^{mol},7355$$

$$y = 0^{mol},0500$$

$$z = 0^{mol},1395$$

Comme contrôle on a bien d'après 2° :

$$y = 0^{mol},0500$$

Ainsi pour une molécule d'iodure de méthyle et de phosphate trisodique mis en réaction il s'est formé $0^{mol},7355$ de monoéther $PO(ONa)^2(O.CH^3)$ ; $0^{mol},05$ de diéther $PO(ONa)(O.CH^3)^2$, tandis que 13.95 0/0 de l'iodure de méthyle utilisé était saponifié.

J'ai procédé à l'extraction du monoéther (existant seul en quantité notable dans la liqueur réactionnelle) à l'état de sel neutre de baryum. Pour cela, j'ai ajouté à 400 cc. de liqueur la quantité calculée de $BaCl^2$, $2H^2O$, soit $12^{gr},60$, nécessaire pour précipiter totalement le phosphate non combiné, puis, quantité suffisante de lessive de soude pour obtenir la neutralité persistante en présence de phénolphtaléine. J'ai filtré pour séparer le phosphate tribarytique, j'ai ajouté à nouveau $30^{gr},80$ de chlorure de baryum cris-

tallisé, j'ai porté la liqueur à l'ébullition et recueilli le précipité de méthylphosphate neutre de baryum formé. Ce précipité, après lavage à l'eau bouillante et dessiccation à 38°, pesait 26gr,50. L'analyse ci-dessous lui assignant la masse moléculaire 265, le rendement est, par suite, de 62, 5 0/0 par rapport au phosphate trisodique et à l'iodure de méthyle mis en œuvre, c'est-à-dire qu'il est de beaucoup supérieur à celui fourni par la méthode de Cavalier. Cette méthode qui utilise l'action directe de l'anhydride phosphorique sur l'alcool méthylique dans la proportion correspondant à l'équation :

$$P^2O^5 + 3CH^3.OH = PO(OH)^2(O.CH^3) + PO(OH)(O.CH^3)^2$$

ne saurait théoriquement conduire à un rendement en monoéther supérieur à 50 0/0 par rapport à l'anhydride phosphorique et à 33.3 0/0 par rapport à l'alcool méthylique utilisés et ne conduit pratiquement qu'à un rendement de 32.5 0/0 par rapport à $P^2O^5$ et de 21.6 0/0 par rapport à $CH^3.OH$ (1).

De plus, la méthode de Cavalier offre cet autre inconvénient que, conduisant à l'obtention corrélative d'une notable proportion de diéther, il convient de purifier le monoéther en lui faisant subir plusieurs cristallisations fractionnées. Dans le procédé ci-dessus le monoéther est au contraire obtenu d'emblée à l'état de pureté.

L'analyse du produit obtenu conduit aux résultats suivants :

| | Obtenu. | Calculé pour $PO(O.Ba.O)(O.CH^3) + H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ba^2$ 0/0 | 84.58 | 84.53 |
| Ba 0/0 | 51.66 | 51.70 |
| P 0/0 | 11.60 | 11.69 |

(Prise d'essai, 0gr,3340; $P^2O^7Ba^2$ obtenu, 0gr,2825. Prise d'essai, 0gr,1590; $SO^4Ba$ obtenu, 0gr,4032; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr,1906)

De plus, 0gr,5300 de sel donnent une solution neutre à la phtaléine qui exige l'addition de 10 cc. de solution N/5 d'acide chlorhydrique pour passer à la neutralité à l'hélianthine (calculé pour $PO^4BaCH^3 + H^2O$, 10 cc.).

La molécule d'eau de cristallisation s'en va lentement vers 120°.

(1) En effet, Cavalier (*loc. cit.*) obtient 500 gr. de méthylphosphate neutre de baryum de formule $PO^4BaCH^3 + H^2O$ à partir de 405 gr. d'anhydride phosphorique et de 275 gr. d'alcool méthylique après évaporation de *80 litres* de liqueur aqueuse. Le procédé ci-dessus décrit offre, en outre, l'avantage de n'exiger aucune concentration semblable.

La solubilité est telle que 100 gr. de solution aqueuse saturée renferment :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| A 10°..... | 2,54 gr | de sel anhydre soit | 2,72 gr | de sel hydraté |
| A 50°..... | 1,05 | — | 1,12 | — |
| A 100°..... | 0,39 | — | 0,42 | — |

Enfin, il est remarquable que le méthylphosphate de baryum cristallise avec $H^2O$ que la précipitation ait lieu à chaud ou à froid.

### *Méthylphosphate neutre de calcium*

$PO(O.Ca.O)(O.CH^3) + 2H^2O$ P. M. = 186

Je l'ai préparé absolument comme le sel neutre de baryum en remplaçant le chlorure de baryum par la quantité correspondante do chlorure de calcium et avec cette différence, qu'étant donnée la faible solubilité du méthylphosphate neutre de calcium, il est possible d'opérer à froid.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4CaCH^3 + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0..... | 68.30 | 68.28 |
| P 0/0..... | 16.56 | 16.66 |

(Prise d'essai, 0gr,2650; $P^2O^7Ca^2$ obtenu, 0gr,1810. Prise d'essai, 0gr,2930; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr.1735)

100 gr. de solution saturée à 10° renferment seulement 0gr,21 de sel anhydre soit 0gr,27 de sel hydraté.

Il abandonne une molécule d'eau de cristallisation à 100° et la seconde à 150-160° seulement.

### *Méthylphosphate neutre de strontium*

$PO(O.Sr.O)(O.CH^3) + H^2O$ P. M. = 215,6

Alors que le sel neutre de baryum a déjà été obtenu par Cavalier et le sel neutre de calcium par H. Schiff qui, toutefois, n'en a pas déterminé les constantes, le sel neutre de strontium n'a pas encore été préparé.

Sa préparation est identique à celle du sel neutre de baryum. Le sel cristallise avec $H^2O$ que la précipitation ait lieu à froid ou à chaud.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4SrCH^3 + H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Sr^2$ 0/0 | 80.84 | 80.98 |
| P 0/0 | 14.30 | 14.38 |

(Prise d'essai, 0gr,2365; $P^2O^7Sr^2$ obtenu, 0gr,1912. Prise d'essai, 0gr,6120; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr,3134)

La molécule d'eau de cristallisation ne part que vers 160° avec une extrême lenteur.

100 gr. de solution saturée renferment.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| A 14° | 1gr,13 de sel anhydre | soit | 1gr,24 de sel hydraté | |
| A 50° | 0,68 | — | 0,75 | — |
| A 100° | 0,35 | — | 0,38 | — |

### *Méthylphosphate acide de baryum*

$[PO(OH)(O.CH^3)O]^2Ba + H^2O$ P. M. = 377

Ce sel a déjà été préparé par L. Cavalier. Je ne puis que confirmer les résultats obtenus par cet auteur. Le méthylphosphate acide de baryum cristallise avec une molécule d'eau. Sa solubilité est telle qu'à 17°, 100 gr. de solution saturée renferment 23gr,50 de sel anhydre soit 24gr,68 de sel hydraté.

### *Méthylphosphate acide de calcium*

$[PO(OH)(O.CH^3)O]^2Ca$ P. M. = 262

Ce sel qui cristallise anhydre a déjà été préparé par Cavalier qui s'est contenté de l'analyser. J'en ai, en outre, déterminé la solubilité qui est telle que 100 gr. de solution saturée à 17° contiennent 27gr,42 de sel.

### *Méthylphosphate acide de strontium*

$[PO(OH)(O.CH^3)O]^2Sr + H^2O$ P. M. = 327,5

Ce sel qui cristallise avec une molécule d'eau a été aussi préparé par Cavalier qui l'a seulement analysé. J'ai, en outre, déterminé sa solubilité : 100 gr. de solution aqueuse saturée à 17° renferment 25gr,65 de sel anhydre soit 27gr,15 de sel hydraté.

Il est curieux de remarquer que la solubilité qui va en décroissant du sel de baryum au sel de calcium en passant par le sel de strontium dans le cas des méthylphosphates neutres, va, au con-

traire, en croissant dans les mêmes conditions, dans le cas des méthylphosphates acides.

*Méthylphosphate neutre de potassium*

$PO(OK)^2(O.CH^3)$ P. M. = 188

Ce sel n'a pas encore été préparé. Je l'ai obtenu par double décomposition entre le sel neutre de baryum et le carbonate de potassium. Il ne peut être obtenu cristallisé qu'après séjour de plusieurs heures dans le vide sulfurique. Il constitue alors un sel anhydre, extrêmement déliquescent, soluble en toutes proportions dans l'eau.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4K^2CH^3$. |
|---|---|---|
| P 0/0 | 16.39 | 16.48 |

(Prise d'essai, 0gr,4505; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr,2644)

***Méthylphosphate neutre d'ammonium***

$PO(O.NH^4)^2(O.CH^3)$ P. M. = 146

Ce sel n'a pas encore été préparé. Je l'ai obtenu par double décomposition entre le sel neutre de calcium et l'oxalate d'ammonium. Il s'obtient facilement à l'état cristallisé et constitue un sel anhydre, un peu déliquescent, soluble en toutes proportions dans l'eau.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4(NH^4)^2CH^3$. |
|---|---|---|
| $NH^3$ 0/0 | 23.06 | 23.29 |

(Prise d'essai, 0gr,5160; $SO^4H^2$ N utilisé pour saturer $NH^3$ dégagé = 7 cc.)

***Méthylphosphate neutre de sodium***

$PO(ONa)^2(O.CH^3) + 6H^3O$ P. M. = 264

Ce sel n'a pas encore été préparé. Je l'ai obtenu par double décomposition entre le sel neutre de calcium et $CO^3Na^2$. Il cristallise facilement par concentration de sa solution aqueuse. Il n'est pas déliquescent.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4Na^2CH^3 + 6H^2O$. |
|---|---|---|
| P 0/0 | 11.73 | 11.74 |
| $P^2O^7Na^4$ 0/0 | 50.39 | 50.37 |
| $H^2O$ 0/0 | 40.82 | 40.90 |

(Prise d'essai, 0gr,4135; perte de poids à 125c, 0gr,1688; $P^2O^7Na^4$ obtenu, 0gr,2081; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr,1738)

De plus pour faire passer une solution contenant 1gr,9215 de ce sel de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine, il faut employer 7cc,25 de solution N d'acide sulfurique (calculé pour $PO^4Na^2CH^3 + 6H^2O$ : 7cc,27).

Quant à la solubilité elle est telle que 100 gr. de solution saturée renferment à la température de 12°,5, 30gr,79 de sel anhydre soit 52gr,12 de sel hydraté.

## *Action de $PO^4Na^3$ sur $IC^2H^5$.*

Pour étudier cette action, j'ai opéré comme dans le cas de l'iodure de méthyle précédemment décrit, avec cette seule différence que j'ai chauffé le flacon renfermant les substances réagissantes au B.-M. à 95-100° au lieu de l'abandonner à l'étuve à 60-65°. L'iodure d'éthyle était entièrement disparu au bout de 3 h. de contact après plusieurs agitations énergiques.

Si on utilise la même notation que précédemment, l'analyse de la liqueur pratiquée comme ci-dessus, permet d'écrire les quatre équations suivantes :

$$x + y + z = 0^{mol},8666$$
$$x + 2y + z = 0^{mol},9582$$
$$x + y = 0^{mol},5980$$
$$y = 0^{mol},0916$$

desquelles il résulte que, pour une molécule d'iodure d'éthyle et de phosphate trisodique mis en œuvre, il s'est formé 0mol,5064 de monoéther ou acide éthylphosphorique, 0mol,0916 de diéther ou acide diéthylphosphorique tandis que 26.86 0/0 de l'iodure d'éthyle utilisé était saponifié.

Les éthylphosphates de baryum et de potassium ayant été soigneusement étudiés le premier par Pelouze (1) sous le nom de phosphovinate de baryum (par analogie avec les sulfovinates), le

(1) Pelouze, *Ann. chim. phys.*, 2e série, 1833, t. 52, p. 37.

second par Cavalier (1), j'ai préparé les méthylphosphates de calcium, de strontium et de sodium qui n'ont pas encore été exactement décrits. Je rappellerai que l'éthylphosphate de potassium est un sel très déliquescent répondant à la formule $PO^4C^2H^5K^2 + 4H^2O$ et que l'éthylphosphate de baryum constitue une exception dans la liste des sels alcalinoterreux des monoéthers orthophosphoriques en ce qu'il présente un maximum de solubilité vers 45°. Il répond à la formule $PO^4BaC^2H^5 + 6H^2O$.

### *Ethylphosphate de calcium*

$$PO(O.Ca.O)(O.C^2H^5) + 2H^2O \quad P.M. = 200$$

La préparation de ce sel a été effectuée exactement comme celle du méthylphosphate de calcium en partant de la liqueur réactionnelle ci-dessus. Le rendement obtenu a été voisin de 42.5 0/0 par rapport à l'iodure d'éthyle et à $PO^4Na^3$ mis en œuvre, c'est-à-dire qu'il est encore nettement supérieur à celui fourni par la méthode de Cavalier, qui conduit dans le cas de la préparation de l'acide éthylphosphorique au même rendement que pour la préparation de l'acide méthylphosphorique :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4CaC^2H^5,2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0 | 63.74 | 63.50 |
| P 0/0 | 15.60 | 15.50 |

(Prise d'essai, 0gr,4700; $P^2O^7Ca^2$ obtenu, 0gr,2996; $P^2O^7Mg^2$ obtenu, 0gr,2626)

C'est un sel très bien cristallisé, très peu soluble : 100 gr. de solution saturée à la température de 20° renferment 0gr,235 de sel cristallisé avec $2H^2O$.

### *Ethylphosphate de strontium*

$$PO(O.Sr.O)(O.C^2H^5) + 2H^2O \quad P.M. = 247,5$$

Sa préparation est identique à celle du sel de calcium. Le sel obtenu est très bien cristallisé et avec $2H^2O$ que la précipitation ait eu lieu à chaud ou à froid.

(1) CAVALIER, *loc. cit.*

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4SrC^2H^5,2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Sr^2$ 0/0 | 70.72 | 70.50 |
| $H^2O$ 0/0 | 14.30 | 14.51 |

(Prise d'essai, 0gr,4134; perte de poids à 150°, 0gr,0590 $P^2O^7Sr^2$ obtenu, 0gr,2923)

100 gr. de solution saturée à 20° renferment 1gr,29 de sel hydraté.

*Ethylphosphate de sodium*

$PO(ONa)^2(O.C^2H^5) + 3H^2O$ P.M. = 224

Je l'ai préparé par double décomposition entre le sel neutre de calcium et $CO^3Na^2$. On l'obtient à l'état cristallisé en abandonnant sa solution sirupeuse dans l'air sec à la température du laboratoire. Il est assez déliquescent.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4Na^2C^2H^5,3H^2O$. |
|---|---|---|
| $H^2O$ 0/0 | 23.92 | 24.10 |
| $P^2O^7Na^4$ 0/0 | 59.45 | 59.37 |

(Prise d'essai, 0gr,5050; perte d'eau à 125°, 0gr,1208; $P^2O^7Na^4$ obtenu, 0gr,3002)

De plus, pour faire passer une solution contenant 0gr,2988 de sel de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine il faut utiliser 13cc,35 de solution $\frac{N}{10}$ d'acide sulfurique (calculé pour $PO^4Na^2C^2H^5,3H^2O$ : 13cc,34). Il est soluble en toutes proportions.

*Action de $PO^4Na^3$ sur l'iodure de propyle*

J'ai étudié cette action comme la précédente en chauffant au B.-M. à 100° le flacon renfermant les substances réagissantes. Au bout de 7 h. la disparition de l'iodure de propyle ne semblant plus faire de progrès sensible, j'ai arrêté l'opération et procédé à l'examen analytique de la liqueur réactionnelle.

En utilisant toujours la même notation que ci-dessus les résultats de cet examen permettent d'écrire les équations suivantes :

$$x + y + z = 0^{mol},7166$$
$$x + 2y + z = 0^{mol},7666$$
$$x + y = 0^{mol},4420$$
$$y = 0^{mol},0500$$

D'où il résulte que pour une molécule d'iodure de propyle et de phosphate tribasique de sodium mis en œuvre, il s'est formé $0^{mol},3920$ de monoéther ou acide propylphosphorique, $0^{mol},05$ de diéther ou acide dipropylphosphorique, tandis que 27.46 0/0 de l'iodure de propyle utilisé était saponifié.

Le monopropylphosphate neutre de baryum a déjà été préparé par C. Winssinger (1) qui l'a isolé du résidu de préparation du chlorure de propyle au moyen de l'alcool propylique et du pentachlorure de phosphore et par Cavalier (2) qui l'a obtenu par application de sa méthode générale d'obtention des mono et diéthers phosphoriques, c'est-à-dire par action de $P^2O^5$ sur l'alcool propylique. Winssinger décrit le propylphosphate de baryum comme un sel anhydre et J. Cavalier le décrit comme un sel cristallisé avec $2H^2O$. J'ai préparé les monopropylphosphates de calcium et de strontium non encore décrits.

### *Propylphosphate de calcium*

$$PO(O.Ca.O)(O.C^3H^7) + 2H^2O \quad P.M. = 211$$

C'est un sel très bien cristallisé, au toucher très onctueux, analogue à celui du talc :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4C^3H^7Ca + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0 | 59.55 | 59.34 |
| P 0/0 | 14.40 | 14.48 |

(Prise d'essai, $0^{gr},6280$ : $P^2O^7Ca^2$ obtenu, $0^{gr},3740$ ; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},3238$)

100 gr. de solution saturée à 18°,5 renferment $0^{gr},251$ de sel hydraté.

### *Propylphosphate de strontium*

$$PO(O.Sr.O)(O.C^3H^7) + 2H^2O \quad P.M. = 261,6$$

Ce sel est cristallisé en belles lamelles à l'aspect argenté.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4SrC^3H^7 + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Sr^2$ 0/0 | 66.46 | 66.73 |

(Prise d'essai, $0^{gr},3194$ : $P^2O^7Sr^2$ obtenu, $0^{gr},2122$)

(1) Wissinger, *Bull. Acad. royale de Belgique*, 3e série, 1882, t. 4, n° 8.
(2) Cavalier et Prost, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 1900, t. 23, p. 678.

100 gr. de solution saturée à la température de 18°,5 contiennent $1^{gr},96$ de sel hydraté.

*Action de $PO^4Na^3$ sur l'iodure d'allyle.*

L'iodure d'allyle réagit plus facilement sur le phosphate tribasique de sodium en solution aqueuse que les iodures d'éthyle et de propyle. On peut opérer dans les mêmes conditions qu'avec l'iodure de méthyle, c'est-à-dire à la température de 60° environ. La disparition intégrale de l'iodure demande quelques heures.

L'analyse de la liqueur, pratiquée comme précédemment, permet d'écrire les équations ci-dessous :

$$x + y + z = 0^{mol},8700$$
$$x + 2y + z = 0^{mol},9300$$
$$x + y = 0^{mol},5784$$
$$y = 0^{mol},0600$$

D'où il résulte que pour une molécule d'iodure d'allyle et de phosphate tribasique de sodium mis en œuvre, il s'est formé $0^{mol},5184$ de monoéther ou acide allylphosphorique, $0^{mol},06$ de diéther ou acide diallylphosphorique, tandis que 29.16 0/0 de l'iodure d'allyle était saponifié.

Si on opère au B.-M. bouillant, c'est-à-dire à 100°, au lieu de 60°, la disparition de l'iodure d'allyle ne demande que *quelques minutes*, mais les résultats obtenus sont moins bons ; la proportion de monoéther formé n'est que de $0^{mol},4250$.

L'allylphosphate de baryum ayant été l'objet d'une étude complète de la part de J. Cavalier, j'ai préparé les allylphosphates de calcium et de strontium.

*Allylphosphate de calcium*

$PO(O.Ca.O)(O.CH^2.CH=CH^2) + 2H^2O$ P. M. = 212

J. Cavalier (1) a préparé et analysé ce sel auquel il attribue une seule molécule d'eau de cristallisation.

Le sel que j'ai obtenu est bien cristallisé, il retient 2 molécules d'eau et non une seule et est très peu soluble :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4CaC^3H^5 + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0 | 60.02 | 59.90 |
| P 0/0 | 14.53 | 14.62 |

(Prise d'essai, $0^{gr},4248$; $P^2O^7Ca^2$ obtenu, $0^{gr},2550$ $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},2210$)

(1) J. Cavalier, *loc. cit.*

De plus, pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine, une solution renfermant $0^{gr},3070$ de ce sel, il faut employer $14^{cc},50$ de solution N/10 d'acide sulfurique (calculé pour $PO^4CaC^3H^5,2H^2O$ : $14^{cc},48$).

La solubilité est telle que 100 gr. de solution saturée à 20° contiennent $0^{gr},28$ de sel hydraté.

### *Allylphosphate de strontium*

$PO(O.Sr.O)(O.CH^2.CH=CH^2) + H^2O$ P. M. = 211,6

Ce sel n'a pas été décrit :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4SrC^3H^5 + H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Sr^2$ 0/0 | 72.04 | 72.26 |

(Prise d'essai, $0^{gr},3005$; $P^2O^7Sr^2$ obtenu, $0^{gr},2165$)

De plus pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine une solution contenant $0^{gr},2130$ de ce sel il faut utiliser $8^{cc},75$ d'acide sulfurique N/10 (calculé pour $PO^4SrC^3H^5$, $H^2O$ : $8^{cc},80$).

100 gr. de solution saturée de sel à 20° renferment $1^{gr},80$ de sel hydraté.

### *Action de $PO^4Na^3$ sur l'iodure d'isopropyle.*

Quand on fait réagir l'iodure d'isopropyle sur le phosphate trisodique en solution aqueuse N/2 à la température de 100°, on constate, si l'on a soin d'agiter fréquemment le mélange, une disparition assez rapide et complète de l'iodure. *A priori*, on pourrait donc s'attendre à obtenir dans ce cas des résultats meilleurs que dans le cas de l'iodure de propyle. En réalité, il n'en est rien et l'analyse de la liqueur réactionnelle montre qu'il y a surtout hydrolyse de l'iodure d'isopropyle. En effet, cette analyse permet d'écrire les relations suivantes :

$$x + y + z = 0^{mol},9650$$
$$x + 2y + z = 0^{mol},9816$$
$$x + y = 0^{mol},1726$$
$$y = 0^{mol},0166$$

desquelles il résulte que pour une molécule d'iodure d'isopropyle et de phosphate trisodique mis en œuvre, il s'est formé $0^{mol},1560$

d'acide monoisopropylphosphorique, une trace d'acide diisopropylphosphorique tandis que 79.24 0/0 de l'iodure était hydrolysé.

Le monoisopropylphosphate de baryum ayant déjà été étudié par J. Cavalier et Prost (1) qui le décrivent comme un sel cristallisé avec $2H^2O$ moins soluble que son isomère le monopropylphosphate de baryum, j'ai préparé les isopropylphosphates de calcium, de strontium et de sodium non encore décrits.

*Isopropylphosphate de calcium*

$$PO(O.Ca.O)\left(O.CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)+2H^2O \quad P.M.=214$$

C'est un sel bien cristallisé :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4CaC^3H^7+2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0 | 59.56 | 59.34 |
| P 0/0 | 14.48 | 14.48 |

(Prise d'essai, $0^{gr},3472$; $P^2O^7Ca^2$ obtenu, $0^{gr},2068$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},1800$)

Il est moins soluble encore que son isomère le propylphosphate de calcium : 100 gr. de solution saturée à 24°, ne contiennent que $0^{gr},09$ de sel hydraté.

*Isopropylphosphate de strontium.*

$$PO(O.Sr.O)\left(O.CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)+3H^2O \quad P.M.=279,6$$

C'est un sel très bien cristallisé :

Analyse :

Pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine une solution contenant $0^{gr},3650$ de sel, il faut employer $13^{cc},10$ de solution N/10 d'acide sulfurique (calculé pour $PO^4SrC^3H^7+3H^2O$ : $13^{cc},05$).

Il est également moins soluble que son isomère le propylphosphate de strontium : 100 gr. de solution saturée à 20° ne renferment que $0^{gr},40$ de sel hydraté.

(1) J. Cavalier et Prost, *loc. cit.*

*Isopropylphosphate de sodium*

$$PO(ONa)^2\left(O.CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)+2H^2O \quad P.M. = 220$$

Je l'ai obtenu par double décomposition entre le sel de calcium et le carbonate de sodium. Sa solution sirupeuse abandonnée à l'air sec à la température du laboratoire conduit à un sel cristallisé avec $2H^2O$ :

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4Na^2C^3H^7+2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Na^4$ 0/0 | 60.62 | 60.45 |
| $H^2O$ 0/0 | 16.24 | 16.36 |

Prise d'essai, 0gr,6008; perte d'eau à 140°, 0gr,0976; $P^2O^7Na^4$ obtenu, 0gr,3642.

De plus, pour faire passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine une solution contenant 1gr,4970 de ce sel il faut utiliser 6cc,75 de solution normale d'acide sulfurique (calculé pour $PO^4Na^2C^3H^7+2H^2O$ : 6cc,80).

Il est soluble en toutes proportions.

*Action de $PO^4Na^3$ sur l'iodure d'isobutyle*

J'ai opéré comme dans les cas précédemment étudiés et à la température de 100°. Au bout de 8 h. la réaction n'apparut tellement lente que je ne jugeai pas intéressant de la pousser plus loin et que je procédai à l'examen analytique. Cet examen permet d'écrire les relations ci-dessous :

$$x+y+z=0^{mol},5660$$
$$x+2y+z=0^{mol},5826$$
$$x+y=0^{mol},1231$$
$$y=0^{mol},0166$$

desquelles il résulte que pour une molécule d'iodure d'isobutyle et de phosphate trisodique mis en œuvre il s'est formé 0mol,1065 de monoéther seulement, une trace de diéther, tandis que 44.29 0/0 de l'iodure était saponifié (1).

(1) On remarquera qu'on devrait toujours, théoriquement, avoir $x+2y+z=1$. Pratiquement, il n'en est pas ainsi, soit qu'une petite quantité d'iodure alcoolique ait été volatilisée, soit qu'on n'ait pas poussé la réaction jusqu'à disparition totale de l'iodure alcooliquo mis en œuvre.

Dans ce cas, comme dans celui de l'iodure d'isopropyle, c'est la réaction parasite de saponification qui l'emporte nettement.

Le monoisobutylphosphate de baryum a été étudié par J. Cavalier et Prost (1). C'est un sel qui cristallise avec $2H^2O$ dont la solubilité dans l'eau est intermédiaire entre celle du propylphosphate de baryum et celle de l'isopropylphosphate de baryum.

J'ai étudié les monoisobutylphosphates de calcium et de strontium.

*Isobutylphosphate de calcium*

$$PO(O.Ca.O)\left(O.CH^2.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\right) + 2H^2O \quad P.M. = 228$$

C'est un sel très bien cristallisé au toucher extrêmement onctueux.

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4CaC^4H^9 + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Ca^2$ 0/0 | 55.85 | 55.70 |
| P 0/0 | 13.16 | 13.59 |

(Prise d'essai, 0gr,3670; $P^2O^7Ca^2$ obtenu, 0gr,2050; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,1768)

100 gr. de solution saturée à 18° renferment 0gr,19 de sel hydraté.

*Isobutylphosphate de strontium*

$$PO(O.Sr.O)\left(O.CH^2.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\right) + 2H^2O \quad P.M. = 275,6$$

*Analyse.*

| | Trouvé. | Calculé pour $PO^4SrC^4H^9 + 2H^2O$. |
|---|---|---|
| $P^2O^7Sr^2$ 0/0 | 63.48 | 63.34 |

(Prise d'essai, 0gr,3270; $P^2O^7Sr^2$ obtenu, 0gr,2076)

100 gr. de solution saturée à 18° renferment 0gr,89 de sel hydraté.

Les solubilités des isobutylphosphates de calcium et de strontium sont également intermédiaires entre les solubilités des propylphosphates de calcium et de strontium et celles des isopropylphosphates des mêmes métaux.

(1) Cavalier et Prost, *loc. cit.*

| Désignation. | Formules. | Solubilités. | | |
|---|---|---|---|---|
| Méthylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)(O.CH^3) + H^2O$ | 2.02 % | à 15° | (Cavalier) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)(O.CH^3) + 2H^2O$ | 0.27 | 10 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)(O.CH^3) + H^2O$ | 1.24 | 14 | |
| Éthylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)(O.C^2H^5) + 6H^2O$ | 6.72 | 20 | (Pelouze) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)(O.C^2H^5 + 2H^2O$ | 0.23 | 20 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)(O.C^2H^5) + 2H^2O$ | 1.29 | 20 | |
| Propylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)(O.C^3H^7) + 2H^2O$ | 8.08 | 20 | (Cavalier) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)(O.C^3H^7) + 2H^2O$ | 0.25 | 19,5 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)(O.C^3H^7) + 2H^2O$ | 1.96 | 19,5 | |
| Isopropylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)\left(O.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 2H^2O$ | 3.52 | 16 | (Cavalier) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)\left(O.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 2H^2O$ | 0.09 | 21 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)\left(O.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 3H^2O$ | 0.10 | 20 | |
| Isobutylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)\left(O.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 2H^2O$ | 5.65 | 24 | (Cavalier) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)\left(O.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 2H^2O$ | 0.19 | 18 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)\left(O.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right) + 2H^2O$ | 0.89 | 18 | |
| Allylphosphate de baryum | $PO(O.Ba.O)(O.CH^2.CH=CH^2)$ | 12 | 15 | (Cavalier) |
| — calcium | $PO(O.Ca.O)(O.CH^2.CH=CH^2) + 2H^2O$ | 0.28 | 20 | |
| — strontium | $PO(O.Sr.O)(O.CH^2.CH=CH^2) + H^2O$ | 1.80 | 20 | |

Je terminerai par quelques remarques d'ordre général, relatives aux sels alcalinoterreux des monoéthers orthophosphoriques, préparés au cours de ce travail ou déjà obtenus par Pelouze et Cavalier. Pour plus de clarté, j'ai résumé dans le tableau page 259 les propriétés de ces sels.

Il résulte de l'examen de ce tableau que :

1° La solubilité de tous les alcoylphosphates neutres alcalinoterreux préparés va en diminuant du sel de baryum au sel de calcium en passant par le sel de strontium. Alors que les sels de baryum sont notablement solubles, les sels de calcium sont presque insolubles;

2° Tous les alcoylphosphates de calcium obtenus cristallisent avec deux molécules d'eau. Au contraire, la teneur en eau de cristallisation varie d'un sel à l'autre dans le cas des alcoylphosphates de baryum et de strontium.

Il convient d'ajouter que :

1° La solution saturée à la température du laboratoire (16 à 20°) de tous les alcoylphosphates alcalinoterreux abandonne la majeure partie de son sel si on la porte à l'ébullition. On peut en mettant à profit cette propriété obtenir ces sels dans un grand état de pureté ;

2° La température à laquelle a lieu la cristallisation n'influe pas, en général, sur la teneur en eau du sel obtenu.

## N° 34. — Sur les oxydihydrocinchonines α et β et leur rôle dans la production de certains isomères de la cinchonine; par M. E. LÉGER.

(28.2.1919)

Dans un travail présenté à la Société chimique, en 1918 (1), j'ai montré que le composé nommé α-oxycinchonine par Jungfleisch et Léger (2), résultait de la fixation de $H^2O$ sur la double liaison de la cinchonine ; qu'il ne s'agissait, par conséquent, pas d'une oxycinchonine. A ce produit d'addition, j'ai donné le nom d'α-oxydihydrocinchonine.

Dans la réaction qui donne lieu à la production de la soi-disant α-oxycinchonine, Jungfleisch et Léger (*loc. cit.*) ont observé la formation simultanée d'un composé isomère, lequel reçut le nom de β-oxycinchonine. Cette β-oxycinchonine résultait-elle de la fixa-

(1) *Soc. chim.* (4), t. 23, p. 328.
(2) *Soc. chim.* (nouvelle série), t. 49, p. 743.

tion de O sur la cinchonine ou devait-on la considérer, elle aussi, comme un produit d'addition de $H^2O$ à cet alcaloïde ?

Le but du présent travail fut de répondre d'abord à cette question. A cet effet, j'ai reproduit, en les complétant, les expériences exécutées avec l'α-oxycinchonine, c'est-à-dire que j'ai soumis la β-oxycinchonine à l'action de HBr et de $SO^4H^2$.

*Action de l'acide bromhydrique sur la soi-disant β-oxycinchonine.*

Comme dans le cas de l'isomère α, j'ai employé, pour 20 gr. de base β, 200 gr. de HBr (dens. 1.51). Le mélange, placé dans un flacon bouchant à l'émeri, fut maintenu dans une étuve chauffée à 110°. La durée du chauffage dut être portée à 6 h. au lieu de 3 h.

Après 24 h. de repos, des cristaux incolores s'étaient déposés sur les parois du flacon. Le liquide acide décanté fut distillé dans le vide de façon à obtenir de nouveaux cristaux ; mais la distillation dut être interrompue plusieurs fois de façon à recueillir les cristaux déposés, lesquels occasionnaient de violents soubresauts. Les cristaux réunis furent lavés avec l'acide HBr (dens. 1.51) puis à l'alcool absolu.

Finalement, les dernières solutions acides furent concentrées dans le vide jusqu'à consistance d'un sirop clair auquel on ajouta 10 cc. d'eau. Le lendemain, la bouillie cristalline déposée fut recueillie et lavée avec un mélange de 1 vol. de HBr (dens. 1.51) et de 3 vol. d'eau puis avec de l'alcool absolu. Les eaux mères acides furent mises de côté pour être traitées comme il sera dit plus loin.

Le sel, purifié par deux cristallisations systématiques dans l'alcool à 50°, en opérant comme pour la purification du bibromhydrate d'hydrobromocinchonine (1), s'est montré identique à ce dernier composé. L'aspect des deux sels est le même, les solubilités dans l'eau ou l'alcool à 50 0/0 ne semblent guère différentes. Les cristaux prismatiques sont anhydres dans les deux cas.

*Analyse.* — HBr salifiant : Trouvé 30.39 ; calculé pour $C^{19}H^{23}BrN^2O,2HBr$ 30.17.

*Pouvoir rotatoire.* — $0^{gr},3127$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ déc., $a = +5°,83$ ; d'où $\alpha_D = +140°$.

Une nouvelle cristallisation systématique opérée dans l'alcool à 50°, en éliminant les premiers cristaux déposés, a donné un sel

(1) *Soc. chim.* (4), t. 23, p. 134.

avec $\alpha_D = +143°$, dans les mêmes conditions expérimentales. Par contre, ces premiers cristaux ont donné $\alpha_D = +133°$.

Si nous nous rappelons que le bibromhydrate d'hydrobromapocinchonine possède un $\alpha_D = +128°,6$ (1), nous arrivons à conclure que le bibromhydrate de la base hydrobromée obtenue avec la β-oxydihydrocinchonine renferme une certaine quantité de ce bibromhydrate d'hydrobromapocinchonine.

Cette conclusion est fortifiée par ce fait que dans l'action de HBr sur la β-oxydihydrocinchonine, il se produit, comme nous allons le voir, une certaine quantité d'apocinchonine. En effet, reprenons les dernières eaux mères acides d'où s'est déposé le bibrombydrate d'hydrobromocinchonine, étendons-les d'une quantité d'eau suffisante pour faire 30 à 40 cc., versons ce liquide dans un flacon avec 400 cc. d'éther, ajoutons un excès de NaOH et agitons.

Une base se précipite, puis se redissout en partie dans l'éther. En abandonnant le tout, pendant quelques heures, une partie de la base d'abord dissoute se dépose en cristaux. Parmi ces bases insolubles dans l'éther, on rencontre l'apocinchonine.

La solution éthérée est séparée des bases insolubles, lavée, séchée sur $SO^4Na^2$, concentrée par distillation. Au cours de cette opération, des cristaux se déposent qui sont réunis aux premiers. En chassant la presque totalité de l'éther et abandonnant la solution, un faible dépôt de cristaux se produit encore. Toutes les fractions insolubles dans l'éther sont réunies (poids $4^{gr},85$).

La solution éthérée, évaporée à sec, fournit un résidu gommeux peu coloré ($3^{gr},20$) qui sera traité selon la méthode décrite un peu plus loin.

Le mélange des bases insolubles dans l'éther est acétylé en le chauffant vers 80°, pendant 2 h., avec de l'anhydride acétique dans la proportion de $1^{cc},5$ d'anhydride pour 1 gr. de base. Au produit de la réaction, étendu de son volume d'eau, on ajoute 200 cc. d'éther et $NH^3$ en excès. La solution éthérée, soumise à la distillation, fournit un dérivé cristallisé peu soluble; c'est de la diacétyl-β-oxydihydrocinchonine provenant de la fraction de cette base qui n'a pas réagi avec HBr.

L'eau mère éthérée renferme le dérivé acétylé amorphe très soluble de l'apocinchonine. En chauffant ce dernier dérivé ($1^{gr},80$) pendant 1/2 h. avec 10 cc. d'alcool additionnés de $0^{gr},70$ de KOH, la saponification s'opère et en étendant la solution alcoolique alca-

(1) *Soc. chim.* (4), t. 23, p. 141.

line de son volume d'eau, on obtient la précipitation de l'apocinchonine (0gr,90) sous forme de cristaux donnant le succinate hexagonal caractéristique de cette base.

Pour séparer les bases solubles dans l'éther, le mélange gommeux de ces bases est transformé en chlorozincates en y ajoutant un poids de $ZnCl^2$, en solution au 1/5 dans HCl étendu de son volume d'eau, égal à la moitié de celui de ces bases.

Le mélange des chlorozincates cristallisés est recueilli après 24 h., lavé avec HCl au 1/2 en volumes. De ce mélange de chlorozincates peu solubles, on régénère les bases, ce qui fournit un mélange de cinchonigine et de cinchoniline. La première base est isolée à l'état de chlorhydrate basique, la seconde à l'état de biiodhydrate en additionnant d'un excès de HI l'eau mère du sel précédent fortement concentrée. Cette opération a fourni 1 gr. de chlorhydrate de cinchonigine et 0gr,37 de biiodhydrate de cinchoniline.

*Pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cinchonigine.* — 0gr,1646 de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 16°, pour $l = 2$ décim., $a = -1°,44$; d'où $\alpha_D = -66°$.

Le liquide acide d'où s'est déposé le mélange des chlorozincates cristallisés renferme le chlorozincate de δ-cinchonine.

Cette base, régénérée à la manière habituelle, est transformée en chlorhydrate basique (0gr,52).

*Pouvoir rotatoire du chlorhydrate de δ-cinchonine.* — 0gr,1502 de subst. séchée à 110°, additionnés de 1 mol. soit 3cc,6 de HCl $n/10$ et eau q. s. pour faire 15 cc. ont donné, à 16°, pour $l = 2$ déc., $a = +3°,23$ ; d'où $\alpha_D = +161°$.

*Eau de cristallisation.* — Trouvé 8.02 ; calculé pour 1 1/2 $H^2O$ : 7.55.

Ce sel était accompagné d'une petite quantité du chlorhydrate amorphe d'une base également amorphe.

*Action de l'acide sulfurique sur la soi-disant β-oxycinchonine.*

J'ai d'abord employé l'acide sulfurique à 50 0/0, comme dans les expériences de Jungfleisch et Léger sur la cinchonine.

Pour isoler et doser les produits de la réaction, je me suis servi d'un procédé un peu différent de celui que j'ai utilisé avec l'α-oxydihydrocinchonine. J'avais surtout en vue d'obtenir des résultats plus précis que ceux auxquels j'étais arrivé jusqu'ici. Je me proposais, en effet, de comparer les dérivés obtenus avec les oxydihydrocinchonines α et β, non seulement au point de vue de

leur nature, mais aussi à celui des quantités produites. La méthode d'extraction et de dosage se pratique ainsi.

Après le chauffage de 48 h. de 10 gr. de base avec 40 gr. de $SO^4H^2$ à 50 0/0, le liquide acide est versé dans un ballon d'un litre, on ajoute 65 cc. d'eau puis, peu à peu, 18 gr. de $CO^3Na^2$ sec. Quand l'effervescence a cessé, on obtient un liquide peu coloré auquel on ajoute, en plusieurs fois, 200 cc. d'alcool à 90°, en agitant et refroidissant.

Le sulfate de sodium formé est séparé, lavé à l'alcool à 75°. Les liqueurs alcooliques sont distillées dans le vide jusqu'à réduction à 40 cc. — 50 cc. Cette solution est placée dans un flacon avec 400 cc. d'éther puis additionnée de NaOH en excès et agitée.

Une partie des bases se dissout dans l'éther, une deuxième partie reste insoluble, enfin une troisième partie se dissout d'abord pour se déposer ensuite en cristaux. Après quelques heures, on sépare la solution éthérée et on fait un deuxième épuisement à l'éther. Les liqueurs éthérées sont distillées.

Pendant cette opération, de la base insoluble cristallise. Quand le volume de la solution éthérée est réduit à 100 cc. environ, on l'agite avec $SO^4Na^2$ sec et on continue la concentration jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 10 cc. de liquide environ ; on abandonne le produit. Le lendemain, on sépare un peu de base cristallisée et on évapore à sec la solution éthérée.

Toutes les fractions de base cristallisée insoluble dans l'éther sont réunies. Elles renferment, avec l'apocinchonine, une certaine quantité d'oxydihydrocinchonines qui a échappé à l'action de $SO^4H^2$.

Dans le cas de l'isomère α, on transforme ces bases en chlorhydrates basiques, ce qui permet d'isoler sous cette forme la base qui n'a pas réagi, base dont le chlorhydrate est fort peu soluble; l'apocinchonine se retrouve dans l'eau mère.

Pour l'obtenir, on étend cette eau mère, réduite à 20 cc. — 25 cc., de son volume d'alcool et on ajoute au mélange un excès de NaOH. L'apocinchonine se précipite lentement en cristaux qui sont recueillis le lendemain.

Dans le cas de l'isomère β, les bases insolubles dans l'éther sont séparées sous forme de dérivés acétylés, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut.

Les bases solubles dans l'éther sont, comme on l'a déjà dit, séparées en deux fractions à l'aide de $ZnCl^2$. La solution acide, séparée des chlorozincates peu solubles, renferme le chlorozincate d'une base analogue à la cinchonirétine, incristallisable ainsi que

ses sels. Du mélange des chlorozincates peu solubles, on régénère les bases.

Pour doser ces bases dans le mélange gommeux obtenu, on sature par HCl, sur le B.-M., en opérant dans de l'eau légèrement alcoolisée. La solution est fortement concentrée, on refroidit et trouble la cristallisation. Après 24 h. de repos, les cristaux de chlorhydrate de cinchonigine sont recueillis sur un entonnoir et essorés. L'entonnoir est alors porté sur un second flacon et on lave les cristaux à l'eau distillée. Cette eau de lavage est concentrée fortement de façon à obtenir de nouveaux cristaux, lesquels étant peu abondants seront recueillis sur un très petit entonnoir (3 cc. à 5 cc.) et pourront être lavés, sans perte sensible, avec fort peu d'eau. Après dessiccation à l'air, le sel est pesé. De son poids, on déduit celui de la cinchonigine.

Toutes les fractions du chlorhydrate supposé de cinchonigine, provenant de toutes les opérations effectuées avec $SO^4H^2$ à 50 et à 70 0/0 ont été réunies et, après recristallisation, ce sel fut examiné au polarimètre.

*Pouvoir rotatoire.* — $0^{gr},1492$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l = 2$ décim., $a = -1°,33$ ; d'où $\alpha_D = -67°,3$.

Les eaux mères du chlorhydrate de cinchonigine sont amenées en consistance de sirop clair, on y ajoute un excès de HI et l'on frotte avec une baguette portant, au besoin, une trace de biiodhydrate de cinchoniline.

La cristallisation s'amorce, le biiodhydrate est recueilli après 24 h., lavé à la trompe avec une petite quantité d'eau puis à l'alcool et à l'éther. Le sel peut être pesé après 15 à 20 minutes d'essorage. Son poids donne, par calcul, celui de la cinchoniline.

Quand on a isolé ainsi les deux bases : cinchonigine et cinchoniline, la dernière eau mère iodhydrique renferme une troisième base qui est surtout abondante dans le cas de l'α-oxydihydrocinchonine. On peut l'isoler en traitant cette eau mère par NaOH, agitant avec de l'éther (1). Son chlorhydrate et son azotate sont fort solubles dans l'eau ou l'alcool absolu. Je n'ai pas réussi à les obtenir cristallisés, pas plus que la base elle-même qui est très soluble dans l'éther. Cependant, son chlorozincate peu soluble cristallise facilement.

Cette base entraîne avec elle un peu de cinchonigine qui se

(1) Dans cette opération, il se sépare souvent une petite quantité d'apocinchonine retenue, à l'origine, dans les solutions éthérées par la présence du mélange cinchonigine-cinchoniline.

retrouve si on dissout le chlorhydrate dans l'alcool absolu et que l'on verse de l'éther au-dessus de cette solution concentrée. Après deux jours, des cristaux se déposent. Ils ont été identifiés au chlorhydrate de cinchonigine par leur pouvoir rotatoire $\alpha_D = -67^\circ,5$, en solution aqueuse à 1 0/0.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant. Je rappelle qu'ils correspondent à 10 gr. d'oxydihydrocinchonines.

*Action de $SO^4H^2$ à 50 0/0 sur les oxydihydrocinchonines.*

α-Oxydihydrocinchonine (1).

| | I. | II. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Cinchonigine | 0,430 | 0,358 |
| Cinchoniline | 0,160 | 0,109 |
| Apocinchonine | 0,480 | 0,530 |
| α-Oxydihydrocinchonine non attaquée | 5,210 | 6 |

β-Oxydihydrocinchonine.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr |
| Cinchonigine | 0,570 | 0,438 | 0,530 |
| Cinchoniline | 1,847 | 1,844 | 2,073 |
| Apocinchonine | 0,730 | 0,800 | 0,760 |
| β-Oxydihydrocinchonine non attaquée | 3,585 | 3,520 | 3,310 |

Si maintenant nous examinons la composition du mélange cinchonigine — cinchoniline obtenu dans ces expériences, nous arrivons aux résultats suivants :

*Composition du mélange cinchonigine-cinchoniline.*

1° Avec l'α-oxydihydrocinchonine.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Cinchonigine | 72.82 | 76.70 |
| Cinchoniline | 27.18 | 23.30 |

2° Avec la β-oxydihydrocinchonine.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Cinchonigine | 23.59 | 19.20 | 20.38 |
| Cinchoniline | 76.41 | 80.80 | 79.62 |

De l'examen de ces nombres, il ressort immédiatement que,

(1) Les quantités de bases obtenues dans ces nouvelles expériences sont notablement inférieures à celles obtenues une première fois. Je ne puis attribuer cette différence qu'à une erreur qui se serait produite dans la pesée de $SO^4H^2$. On verra plus loin que l'emploi d'un acide à 70 0/0, au lieu de 50 0/0, augmente notablement les rendements.

dans l'action de $SO^4H^2$ à 50 0/0 sur la base α, c'est la cinchonigine qui prédomine tandis qu'au contraire, avec l'isomère β c'est la cinchoniline qui est produite en plus grande quantité. On remarquera, en outre, que les proportions relatives des deux bases sont inverses l'une de l'autre selon qu'il s'agit de l'isomère α ou de l'isomère β.

L'attaque des oxydihydrocinchonines α et β par l'acide $SO^4H^2$ à 50 0/0 est, comme on vient de le voir, fort incomplète puisqu'elle ne porte guère que sur la moitié du produit mis en œuvre pour l'isomère α et sur les deux tiers pour l'isomère β aussi ai-je songé à entreprendre une nouvelle série d'expériences en utilisant l'acide sulfurique à 70 0/0.

Les bases, placées dans des flacons bouchant à l'émeri, avec 5 fois leur poids de $SO^4H^2$ à 70 0/0 furent maintenues à l'étuve à 115° pendant des temps variables, ce qui me permit d'étudier l'influence de ce facteur.

La méthode d'extraction des produits formés n'a subi aucun changement; seule la quantité de $CO^3Na^2$ employée à la saturation de $SO^4H^2$ fut portée de 18 à 19 gr.

Dans l'action de $SO^4H^2$ à 70 0/0, pas plus que dans l'action de $SO^4H^2$ à 50 0/0, il ne se forme de δ cinchonine.

Les résultats sont réunis dans ce tableau. Ils correspondent à 10 gr. de chacun des isomères α et β.

*Action de $SO^4H^2$ à 70 0/0 sur les oxydihydrocinchonines.*

α-Oxydihydrocinchonine.

| | Temps. | | |
|---|---|---|---|
| | 5 h. | 10 h. | 24 h. |
| | gr | gr | gr |
| Cinchonigine | 0,100 | 1,944 | 2,784 |
| Cinchoniline | 0,137 | 0,424 | 0,407 |
| Apocinchonine | 0,320 | 0,995 | 1,430 |
| α-Oxydihydrocinchonine non attaquée | 4,300 | 2,350 | 1,648 |

β-Oxydihydrocinchonine.

| | Temps. | | |
|---|---|---|---|
| | 5 h. | 10 h. | 24 h. |
| | gr | gr | gr |
| Cinchonigine | 1,172 | 2,426 | 3,426 |
| Cinchoniline | 2,886 | 1,964 | 1,236 |
| Apocinchonine | 0,800 | 1,860 | 1,540 |
| β-Oxydihydrocinchonine non attaquée | 2,536 | 1,200 | néant |

*Composition du mélange cinchonigine-cinchoniline.*

1° Avec l'α-oxydihydrocinchonine.

| | Temps. | | |
|---|---|---|---|
| | 5 h. | 10 h. | 24 h. |
| Cinchonigine | 74.49 | 82.10 | 87.64 |
| Cinchoniline | 25.51 | 17.90 | 12.36 |

2° Avec la β-oxydihydrocinchonine.

| | Temps. | | |
|---|---|---|---|
| | 5 h. | 10 h. | 24 h. |
| Cinchonigine | 28.88 | 44.76 | 73.55 |
| Cinchoniline | 71.12 | 54.24 | 26.45 |

Si l'on compare les résultats obtenus, dans ces dernières expériences, après un chauffage de 5 h. seulement avec ceux donnés par l'acide sulfurique à 50 0/0 et un chauffage de 24 h. (1er tableau) on remarque que les proportions relatives de la cinchonigine et de la cinchoniline sont sensiblement les mêmes. Dans les deux cas, c'est la cinchonigine qui est produite en quantité prédominante par l'isomère α tandis qu'avec l'isomère β c'est la cinchoniline qui présente cette particularité.

Le temps a pour effet d'augmenter les proportions de la cinchonigine aux dépens de la cinchoniline à tel point qu'avec l'isomère β les quantités relatives de ces deux bases sont les mêmes après 24 h., qu'après un chauffage de 5 h. seulement de l'isomère α (2e tableau).

Cette transformation, par $SO^4H^2$, de la cinchoniline en cinchonigine a déjà été observée par Skraup dans des conditions différentes (1) ; cet auteur a reconnu que la réaction est réversible.

De ce qui précède, il ressort clairement que le composé désigné par Jungfleisch et Léger sous le nom de β-oxycinchonine doit être considéré comme un produit d'addition de $H^2O$ à la cinchonine.

En lui appliquant les considérations que j'ai développées à propos de la soi-disant α-oxycinchonine (2), on arrive à conclure que la fixation d'eau se fait sur la double liaison du groupe $CH^2=CH-$ de la cinchonine qui devient $CH^3-CHOH-$.

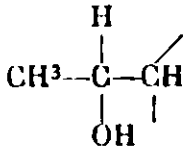
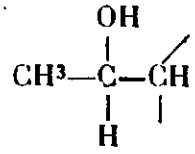
En effet, à l'exemple de son isomère α, ce composé donne $CBr^4$ quand on le traite par l'hypobromite de sodium; de plus il ne réduit pas immédiatement le permanganate de potassium en solu-

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 71.
(2) *Soc. chim.* (4), t. **23**, p. 328.

tion acide. En cela, il se comporte comme l'isomère α ; ces deux composés ne renferment donc plus la double liaison de la cinchonine.

Les oxydihydrocinchonines α et β sont des composés très voisins, leur isomérie est de nature stéréochimique. La production d'un groupe $CH^3$-CHOH- a pour effet d'introduire dans la molécule un cinquième atome de carbone asymétrique (1).

Les deux oxydihydrocinchonines α et β, en supposant que rien ne soit changé à la configuration du reste de la molécule de la cinchonine d'où elles dérivent (2), ne pourront contenir que les groupements stéréoisomères suivants :

(I)  ou  (II)

Si, par hypothèse, nous attribuons à l'isomère α le schéma I, l'isomère β devra nécessairement posséder un groupement correspondant au schéma II.

Dans ma note sur l'α-oxycinchonine (*loc. cit.*) j'ai montré que ce corps représente un produit intermédiaire de la transformation de la cinchonine en ses isomères ; nous venons de voir que la soi-disant β-oxycinchonine joue le même rôle ; mais, il y a plus, les résultats obtenus dans l'action de $SO^4H^2$ permettent d'apporter de plus grandes précisions à l'explication de ces phénomènes de transformation.

Une élimination de $H^2O$ aux dépens de l'OH existant naturellement dans la cinchonine et de l'OH du schéma I fournira la cinchonigine. La cinchoniline sera produite de même aux dépens de l'OH du schéma II et de l'OH de la cinchonine (3). En d'autres termes, la cinchonigine sera l'éther-oxyde interne de l'α-oxydihydrocinchonine et la cinchoniline l'éther-oxyde interne de la β-oxydihydrocinchonine. Quant à l'apocinchonine, dans laquelle

(1) Voir *Soc. chim.* (4), t. 23, p. 143 la position des quatre autres C asymétriques.

(2) Cette hypothèse est rendue plausible par ce fait que leurs pouvoirs rotatoires assez voisins (+210°.8 et +228°) diffèrent assez peu de celui de la cinchonine 264°,4 (solutions aqueuses à 1 0/0 en présence de 2 ou de 4 HCl).

(3) On obtient, à la vérité, une certaine quantité de cinchoniline avec l'isomère α et de cinchonigine avec l'isomère β. Cela tient à ce que ces deux bases : cinchonigine et cinchoniline peuvent se transformer réciproquement l'une dans l'autre sous l'influence prolongée de $SO^4H^2$. C'est là un phénomène accessoire qui ne saurait modifier les conclusions énoncées.

j'ai admis l'existence du groupement $CH^3-CH=C$, il est facile de voir qu'elle peut être fournie indifféremment par l'une ou l'autre des oxydihydrocinchonines, ce qui a lieu en réalité.

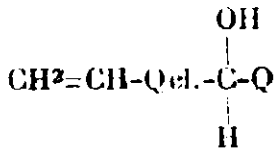
Les formules ci-dessus laissent aussi prévoir l'existence de deux dérivés hydrohalogénés de la cinchonine stéréoisomères selon que l'OH de l'une ou de l'autre de ces formules sera remplacé par un halogène. Or, j'ai pu préparer deux dérivés hydrobromés et deux dérivés hydroiodés avec la cinchonine ou ses isomères.

Ces modes de formation n'excluent pas la possibilité de changements stériques concomitants ; ceci parait être le cas pour la cinchonigine et l'apocinchonine. J'ai montré, en effet (1) que la cinchonine et la cinchoniline possèdent des structures différentes avec un arrangement stérique semblable, qu'il en est de même de l'apocinchonine vis-à-vis de la cinchonigine, mais que l'arrangement stérique de ces deux dernières bases est différent de celui des bases du premier couple.

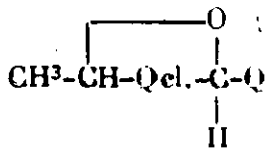
Ces considérations permettent de représenter ces quatre bases par des formules distinctes. Remarquons tout d'abord que la cinchonine renferme un groupe CHOH dont le C est asymétrique, ce qui permet d'attribuer à ce groupe les deux formes :

En désignant par Qcl. le noyau quinuclidique et par Q le noyau quinoléique de la cinchonine, on obtient pour les quatre bases envisagées les formules suivantes :

Première série.

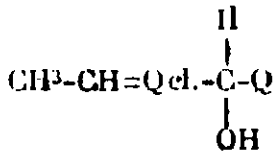



Cinchonine.

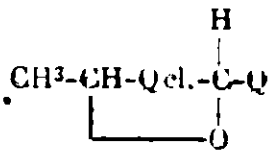



Cinchoniline.

Deuxième série.




Apocinchonine.




Cinchonigine.

(1) *Soc. chim.* (4), t. 23, p. 145.

En résumé, ces recherches ainsi que celles que j'ai publiées en 1918, apportent une explication qui me semble satisfaisante du mode de formation de trois isomères de la cinchonine : cinchonigine, cinchoniline, apocinchonine, en même temps qu'elles éclairent leur constitution.

La formation de la δ-cinchonine reste seule inexpliquée. Cette base que Jungfleisch et moi avons considérée comme un isomère de la cinchonine (1) aurait d'après Langer (2) une composition différente ; elle renfermerait un C en moins que cette base.

S'il en était ainsi, on devrait admettre qu'elle dérive d'une oxydihydrocinchonine par élimination de H-CHO aux dépens du groupe $CH^3$-CHOH-HC qui deviendrait $CH^3$-HC.

Un semblable composé ne renfermerait plus la double liaison de la cinchonine ; or, la δ-cinchonine réduit immédiatement le permanganate acide et, d'après Langer elle peut fixer HI pour donner un hydroiododérivé, faits qui s'accordent, au contraire, avec l'existence dans la δ-cinchonine d'une double liaison.

Ce qui a pu faire naître des doutes au sujet de la formule de la δ-cinchonine, c'est que, comme la cinchouine, c'est une matière dont la combustion complète est difficile à réaliser.

Quand on opère à la manière habituelle on peut, pour le carbone, trouver des différences en moins voisines de 1 0/0 avec la quantité exigée par la théorie pour un isomère de la cinchonine. En opérant en tube fermé, à température assez élevée, utilisant un mélange à volumes égaux d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb et prolongeant, après l'arrêt du dégagement gazeux, la durée du courant d'oxygène (dans une expérience, cette durée fut portée à 4 h.) Jungfleisch et moi avons obtenu : C = 76.90 ; 76.70 ; 76.66 — H = 8.19 ; 8.43 ; 8.13 0/0. Théorie pour $C^{19}H^{22}N^2O$ : C = 77,47 ; H = 7.55.

Il me semble donc plus logique d'admettre que la δ-cinchonine est un isomère de la cinchonine et de la considérer, au moins provisoirement, comme un stéréoisomère de cet alcaloïde.

Ces recherches représentent l'achèvement naturel de travaux que j'ai publiés avec mon très regretté maître, le professeur Jungfleisch, de 1887 à 1895.

(1) *C. R.*, t. **118**, p. 20.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 157.

## N° 35. — Sur une réaction très sensible du cuivre; par L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY.

(14.3.1919).

Lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium à un mélange de sels de cuivre et de zinc, en solution très étendue et légèrement acide, on voit se produire immédiatement une coloration rouge, indice de la formation de ferrocyanure cuivrique; mais bientôt cette coloration s'atténue, le liquide se trouble et se charge d'un précipité, facile à réunir par centrifugation, dont la couleur varie, suivant les proportions relatives des deux métaux en présence, depuis le brun foncé jusqu'au bleu outremer. Cette dernière coloration atteint son maximum d'intensité et de pureté quand la solution renferme de 4 à 5 fois plus de zinc que de cuivre; elle est plus ou moins rabattue ou, au contraire, lavée, passant au bleu faïence, quand on s'écarte de ce rapport, par suite du mélange du corps bleu, probablement un ferrocyanure mixte cuprozincique, avec un excès de ferrocyanure de cuivre rouge ou de ferrocyanure zincopotassique blanc. Dans ce dernier cas la réaction est toute semblable à celle que donne un mélange de fer et de zinc, ce qui peut donner lieu, dans les opérations d'analyse, à une confusion entre le cuivre et le fer; elle s'en distingue pourtant en ce qu'elle ne se produit pas en présence d'un excès de sels alcalins et surtout de chlorure d'ammonium. Le meilleur moyen de s'assurer que la coloration n'est pas due à du bleu de Prusse consiste à délayer le précipité, rassemblé à la centrifugeuse au fond d'un tube étroit, dans quelques gouttes de chlorhydrate d'ammoniaque, à le décolorer par un léger excès d'ammoniaque et à réaciduler par un peu d'acide chlorhydrique : dans le cas du fer la coloration bleue réapparaît, dans le cas du cuivre elle est remplacée par la teinte rougeâtre du ferrocyanure cuivrique, dilué dans un excès de ferrocyanure de zinc.

Il est à remarquer que la coloration dont il s'agit ne se manifeste pas quand on mélange deux liqueurs acides renfermant, l'une du ferrocyanure de cuivre, l'autre du ferrocyanure de zinc, précipités séparément et déjà floculés. Le corps bleu se forme seulement quand on opère sur une solution renfermant à la fois les deux métaux, ce qui prouve que la réaction qui lui donne naissance ne peut s'effectuer qu'entre sols et non entre gels. Elle fournit un excellent exemple de l'influence qu'exerce l'état physique d'un colloïde sur ses aptitudes réactionnelles.

La coloration bleue qui se développe ainsi est beaucoup plus intense, toutes choses égales d'ailleurs, que la coloration rouge du ferrocyanure de cuivre; aussi la voit-on se produire dans des solutions cuivriques étendues au point de ne plus rien donner de visible avec le ferrocyanure de potassium seul. Sous le volume de $1^{cc},5$ on obtient déjà une forte réaction avec $0^{mg},01$ de cuivre (métallique); avec $0^{mg},005$ elle est toujours très nette et avec $0^{mg},0025$, c'est-à-dire dans une solution contenant seulement 1 mg à $1^{mg},5$ de cuivre par litre, elle est encore perceptible dans de bonnes conditions, lorsque surtout la liqueur ne renferme pas d'autres métaux. C'est donc la plus sensible de toutes les réactions minérales propres à déceler la présence du cuivre en l'absence du fer; la meilleure manière de réaliser cette condition est de séparer le cuivre par électrolyse et de faire la recherche dans le liquide qu'on obtient en lavant la cathode, même quand le dépôt de métal n'est pas apparent, avec un peu d'acide azotique. Celui-ci pouvant être gênant, il est bon de convertir le nitrate formé en chlorure, par évaporation du liquide, calcination et reprise par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'aspect de la cathode, la couleur noire de l'oxyde résidu de la décomposition du nitrate et la teinte jaunâtre du chlorure qui résulte de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique sont autant d'indices qui viennent se contrôler quand le cuivre est abondant, mais quand la quantité de ce métal descend au-dessous de $0^{mg},01$ pour 2 cc., la coloration bleue qui apparaît quand on ajoute à la solution un peu de sulfate de zinc et de ferrocyanure de potassium reste le seul caractère permettant d'affirmer sa présence.

La méthode, d'une exécution simple et rapide, présente sur les procédés d'analyse classiques l'avantage de pouvoir être appliquée à de très petites quantités de matière; elle est surtout commode pour la recherche du cuivre dans les cendres végétales, dont la préparation en grand est toujours pénible. Voici alors comment nous opérons.

A environ 100 mg. de cendres préparées et sulfatées dans une petite capsule de quartz, on ajoute $1^{cc},5$ d'acide sulfurique à 5 0/0; on fait bouillir pendant une vingtaine de minutes, en remplaçant l'eau qui s'évapore, pour transformer les pyrophosphates en orthophosphates, on transvase le liquide, dont le volume, y compris les eaux de lavage, ne doit pas dépasser $2^{cc},5$, dans un petit tube bouché de 8 mm. de diamètre, on centrifuge à 3000 tours pendant trois minutes pour séparer les particules de silice et de sulfate de chaux restées en suspension et on électrolyse la solution claire

pendant une douzaine d'heures, avec un courant d'environ 6 milliampères pour une électrode de 2 × 10 millimètres. On dissout alors le cuivre déposé dans 3 gouttes d'acide azotique, on évapore la solution, ainsi que les eaux de lavage, dans une capsule de quartz, on calcine, on reprend par 3 gouttes d'acide chlorhydrique, on fait passer le liquide dans un tube bouché semblable au précédent, en s'arrangeant de manière à ce que son volume total soit d'environ 2 cc., puis on ajoute 2 gouttes (une seule goutte s'il n'y a que très peu de cuivre), d'une solution de sulfate de zinc à 1,104 0/0 (quantité équivalente à $0^{mg},25$ de zinc métallique) et 1 goutte de ferrocyanure de potassium à 10 0/0. S'il y a beaucoup de cuivre il se produit d'abord une coloration rougeâtre qui bientôt passe au bleu franc, s'il n'y en a que très peu la coloration bleue, naturellement plus faible, apparaît seule après quelques minutes, pendant lesquelles il convient d'agiter deux ou trois fois. Finalement, après environ une demi-heure de repos, on centrifuge pour rassembler le précipité; sa nuance, comparée à celle de types de richesse connue, permet d'apprécier le poids absolu du cuivre qu'il renferme avec une approximation suffisante pour ce genre de recherches.

La même méthode peut servir, presque sans modification, à la recherche du cuivre dans la terre, qui en renferme une proportion voisine de celle qui existe dans les graines sèches, à savoir de 2 à 30 millionièmes de son poids dans les cas ordinaires, quelquefois même encore davantage.

Il est essentiel d'effectuer toutes les opérations qui viennent d'être décrites, et surtout les calcinations, dans le quartz ou la porcelaine et non dans le platine; ce métal peut, en effet, céder aux réactifs acides, à chaud, des quantités de cuivre souvent supérieures à celles que l'on recherche, atteignant, par exemple, plusieurs centièmes de milligramme.

## EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Etude de l'acide m-nitrocinnamique bromé dans la chaîne latérale; S. REICH** (*Arch. Sc. Phys. et Nat.*, t. **45**, p. 191-216, 259-276; 3.1918). — On sait que les acides *o*- et *p*-nitrocinnamiques fixent difficilement le Br. La fixation de Br sur l'ac. *m*-nitrocinnamique est beaucoup plus facile; le pouvoir additionnel de l'ac. cinnamique nitré en méta est intermédiaire entre ceux de l'ac. cinnamique et des ac. *o*- et *p*-nitrocinnamiques; l'*ac.*

*m-nitrophényl-α.β-dibromopropionique* formé, $C^6H^4(NO^2)_3(CHBr.CHBr.CO^2H)_1$ crist. en aig. blanches (eau ou toluène) F. 172°; *éther méthylique*, aig. (ligroïne) F. 88-89°. Traité par la potasse alcoolique ce dér. dibromé donne l'*ac. m-nitro-α-bromocinnamique* $C^6H^4(NO^2)_3(CH=CBr-CO^2H)_1$, aig. (eau) F. 217°, avec son isomère l'*ac. m-nitro-allo-α-bromocinnamique*, aig. (eau) F. 116°; ces deux isomères sont séparés par pptat. fractionnée de leur solution alcaline par HCl, l'acide F. 217° ppte le premier, ou bien par crist. fract. dans $C^6H^6$ et dans l'eau, l'ac. F. 217° est le moins soluble dans $C^6H^6$; *éther méthylique de l'acide F. 211°*, aig. (ligroïne) F. 104°, *sel de Na* $C^9H^5O^4NBrNa+2,5H^2O$, crist., lequel traité par Br à sec donne l'ac. nitrophényl-α.α.β-tribromopropionique, en sol. aq. l'action de Br met l'acide nitrobromocinnamique en liberté avec formation simultanée de NaBr et BrONa; *éther méthylique de l'acide F. 116°*, aig. (ligroïne) F. 70°, se transformant dans l'éther F. 104° à la lumière solaire. Chauffé avec un excès de potasse alcoolique, l'acide F. 217° donne de l'ac. *m*-nitrophénylpropiolique et de l'ac. *m*-azoxyphénylpropiolique (*Bull.* (4), t. 19, p. 146). L'ac. *m*-nitrophénylpropiolique fixe HBr pour donner l'*ac. m-nitro-allo-β-bromocinnamique* $C^6H^4(NO^2)_3(CBr=CH-CO^2H)_1$ aig. (eau) F. 184°, *éther méthylique*, aig. (ligroïne) F. 100-101°; cet acide allo se transforme à la lumière en *ac. m-nitro-bromocinnamique*, aig. (eau) F. 132°, *éther méhylique*, crist. granuleux (éther de pétrole) F. 75-76°. La réduction de l'ac. *m*-nitro-α-bromocinnamique par l'hydrate ferreux fournit l'*ac. m-amino-phénylpropiolique* $C^6H^4(NH^2)_3(C\equiv C.CO^2H)_1$, aig. (alcool dilué) F. 183°; la réduction de l'isomère allo F. 116° par l'hydrate ferreux donne un composé F. 206° (déc.) dont la nature reste à déterminer. Les configurations des 4 acides *m*-nitro-monobromocinnamiques ont été établies d'après leurs analogies avec les 4 acides nitrocinnamiques; l'acide F. 217° ne fixe Br ni en solution ni à l'état solide, mais le fixe lorsqu'il est préalablement transformé en sel de Na; l'acide F. 116° fixe les vapeurs de Br mais perd son Br un peu au-dessus de son P. F., l'acide F. 184° fixe les vapeurs de Br en donnant un produit bromé stable, l'acide F. 132° fixe Br même en solution chloroformique; la double liaison de la modification labile montre plus d'affinité que la modification stable. L'acide F. 116° se transforme dans son isomère F. 217°, et l'acide F. 184° dans l'acide F. 132°, sous l'influence de la lumière, de la chaleur et de certains agents chimiques, comme le brome et le chlore à froid, les acides sulfurique et chlorhydrique à chaud; I ne produit pas l'isomérisation.

La fixation de Br sur l'acide F. 116°, ou sur le sel de Na de l'acide F. 217° fournit l'*ac. m-nitrophényl-α.α.β-tribromopropionique* $C^6H^4(NO^2)_3(CHBr.CBr^2-CO^2H)_1$, paillettes ($C^6H^6$) F. 156-157°, perdant $Br^2$ quelques degrés au-dessus de son P. F. pour régénérer l'acide *m*-nitro-α-bromocinnamique F. 217° ; *éther méthylique*, prismes (ligroïne) F. 107-110°. La fixation de Br sur les acides F. 122° et 184°, donne l'*ac. m-nitrophényl-α.β.β-tribromopropionique* $C^6H^4(NO^2)_3(CBr^2-CHBr-CO^2H)_1$, aig. groupées en rosettes ($C^6H^6$) F. 165°, ne perdant pas de Br à 180° ; *éther méthylique*, prismes (éther de pétrole) F. 94-95°. La solution du sel de Na de chacun de ces deux acides *m*-nitrophényltribromopropioniques, se déc. au B.-M., avec formation respective de l'un des *m*-nitrodibromostyrolènes $C^6H^4(NO^2)(CH=CBr^2)$ et $C^6H^4(NO^2)(CBr=CHBr)$.

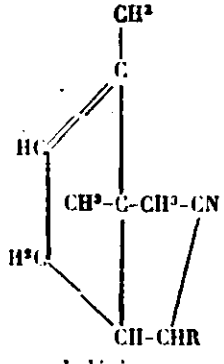
L'acide *m*-nitro-α-cinnamique F. 217°, traité par la quantité théorique de potasse alcoolique, fournit l'*ac. m-nitrophénylpropiolique* $C^6H^4(NO^2)_3(C\equiv C.CO^2H)_1$, aig. (ligroïne) F. 143° ; la solution de cet acide dans $CH^4O$, traitée par HCl gazeux, donne l'*éther méthylique de l'ac. m-nitro-β-chlorocinnamique* $C^6H^4(NO^2)_3(CCl=CH.CO^2CH^3)_1$, crist. (éther de pétrole) F. 113-114°, les ac. *o*- et *p*-nitrophénylpropioliques se convertissent en éthers sans fixer en même temps HCl. La déc. de l'ac. *m*-nitrophénylpropiolique en sol. aq. à 150°, ainsi que la déc. du *m*-nitrobromostyrolène par la potasse alcoolique, fournissent le *m-nitrophénylacétylène* $C^6H^4(NO^2)_3(C\equiv CH)_1$, crist. F. 26°, $Eb_{11}=120°$, déc. avec explosion par $SO^4H^2$ concentré, hydraté par $SO^4H^2$ à 80 0/0 avec formation de *m*-nitroacétophénone F. 81° ; le sel cuivreux du *m*-nitrophénylacétylène est oxydé par le ferricyanure de K en *di-m-nitrophényldiacétylène* $NO^2.C^6H^4-C\equiv C-C\equiv C^6H^4.NO^2$, crist. jaunes (alcool) F. 149-150°, ne fixant par bromuration que 4 atomes de Br pour former le *dér. tétrabromé* $NO^2.C^6H^4-CBr=CBr-CBr=CBr-C^6H^4.NO^2$, crist. (ac. acétique) F. 160-161°. L'ac. *m*-nitrophénylpropiolique, traité par Br en sol. chloroformique fournit un mélange de deux *ac. m-nitro-α.β-dibromocinnamiques* isomères $C^6H^4(NO^2)_3(CBr=CBr-CO^2H)_1$, *cis* aig. ($C^6H^6$ + ligroïne) F. 135-136°, *éther méthylique*, crist. rhomboédriques (ligroïne) F. 88°, et *trans*, aig. ($C^6H^6$ + ligroïne) F. 162°, *éther méthylique*, aig. ($C^6H^6$ + ligroïne) F. 118-119° ; par l'action des vapeurs de Br sur l'ac. *m*-nitrophénylpropiolique il se forme seulement le dér. dibromé F. 136°, lequel se transforme à la lumière dans son isomère F. 162° ; les deux ac. nitrodibromocinnamiques et leurs éthers méthyliques ne fixent plus de Br.

Lorsqu'on chauffe au B.-M. la sol. aq. du *m*-nitrophényldibromopropionate de Na, il se forme deux *m-nitro-monobromostyrolènes* stéréoisomères $C^6H^4(NO^2)_3(CH=CHBr)_1$, l'un en crist. jaune pâle (ac. acétique) F. 76-77°, l'autre huileux, et un *acide*, F. vers 150° (déc.) qui est probablement l'*ac. m-nitrobenzoylacétique*. La bromuration du *m*-nitrobromostyrolène fournit le *m-nitrophényltribrométhane* $C^6H^4(NO^2)_3(CHBr-CHBr^2)_1$, crist. jaunes (ac. acétique) F. 86-87°. Par déc. du *m*-nitrophényl-α.β-tribromopropionate de Na en sol. aq. on obtient le *m-nitro-β-dibromostyrolène* $C^6H^4(NO^2)_3(CH=CBr^2)_1$, aig. groupées en rosettes (éther de pétrole) F. 58°. La bromuration du *m*-nitrophénylacétylène, à froid et à l'abri de la lumière fournit le *m-nitro-α.β-dibromostyrolène cis* $C^6H^4(NO^2)_3(CBr=CHBr)_1$, crist. (éther de pétrole) F. 50-51°, qui se transforme à la lumière dans son isomère *trans*, crist. (éther de pétrole) F. 79°; ces deux composés fixent $Br^2$ pour donner le même *m-nitrophényltétrabrométhane* $C^6H^4(NO^2)_3(CBr^2.CHBr^2)_1$, crist. (ac. acétique) F. 96-97°; l'action de Br sur le nitro-β-dibromostyrolène fournit le *m-nitrophényltétrabrométhane* $C^6H^4(NO^2)_3(CHBr-CBr^3)_1$, isomère du précédent, crist. (ligroïne) F. 87°; chacun de ces dér. tétrabromés traité par KOH alcoolique donne le même *m-nitrotribromostyrolène* $C^6H^4(NO^2)_3(CBr=CBr^2)_1$, aig. (alcool dilué) F. 90°, lequel ne fixe plus de Br. L'affinité de tous ces composés pour Br diminue à mesure qu'ils deviennent plus riches en Br.

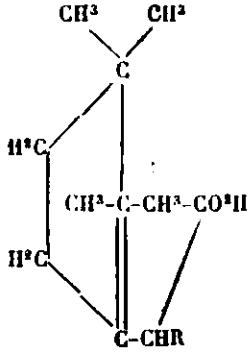
P. CARRÉ.

**Synthèses au moyen de l'amidure de sodium; VI. Préparation et étude de quelques monoalcoyl et dialcoylcamphres et de leurs dérivés; A. HALLER** et **J. LOUVRIER** (*Ann. de Chim.* (9), t. 9, p. 189-251, 5 et 6; 1918. — Description de dér. substitués du camphre, prép. par le proc. général au moyen de $NH^2Na$. *Ethylcamphre* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH-C^2H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, $R^t=45$ 0/0. $Eb_{14}=108°$. $\alpha_D^{15}=44°,40$ (alc.), $D_0^0=0,927$. *Ethylbornéol* (réd. par $C^2H^6O$ et Na), liq. à consist. huileuse, $Eb_{14}=110°$, $\alpha_D^{18}=+37°,4$ (alc.). Son *phénylurèthane*, crist. blancs, F. 47°, sol. alc., éther, insol. ligroïne. *Diéthylcamphre* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C=(C^2H^5)^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, $R^t=18$ 0/0, liq. incol. n'ayant plus l'odeur de camphre. $Eb_{14}=132-133°$. $D_0^0=0,969$. $\alpha_D^{15}=+90°,30$. *Diéthylbornéol*, liq. incol. visqueux, $Eb_{12}=134°$. $\alpha_D^{16}=+50°,41$. Son *phénylurèthane*, F. 106°. *Diphénylcampholamide* (action de $NH^2Na$ en excès sur le diéthylcamphre)

$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}(C^2H^5)^2\\ |\\ CO.NH^2\end{matrix}\right.$, paillettes blanches (alc. à 80°), F. 75°. $Eb_{12} = 185°$, $\alpha_D^{18} = +76°,15$. $R^t = 70$ 0/0, sol. solv. org. *Ac. diéthylcampholique* (act. sur amide préc. en sol. $SO^4H^2$. de $NO^2Na$), crist. F. 78°. $Eb_{20} = 157°$, $\alpha_D^{15} = +60°,59$, sol. solv. org. Son *sel de K* est recrist. dans alc. *Méthyléthylcamphre*, liq. incol. $Eb_{11} = 112\text{-}114°$. $D_0^0 = 0,964$, $\alpha_D^{16} = +99°,54$. $R^t = 35$ 0/0. *Méthyléthylbornéol*, liq. épais, incol. $Eb_{13} = 120°$, $\alpha_D^{14} = 38°,18$. *Méthyléthylcampholamide*, paillettes blanches (alc.). $Eb_{14} = 180°$, F. 60°, $\alpha_D^{15} = +75°,42$. *Ac. méthyléthylcampholique*, F. 74°, $\alpha_D^{15} = +57°,10$. *Allylcamphre* (voir *Bull.* (3), t. **29**, p. 910; 1903), liq. incol. $Eb_{12} = 118°$, $R^t = 35$ 0/0, $D_0^0 = 0,969$. $\alpha_D^{14} = +78°,51$. *Allylbornéol*, visqueux, incol. $Eb_{14} = 119°$, $\alpha_D^{16} = +19°,23$; son *phénylurethane*, crist. fins blancs, F. $= +64°$. *Diallylcamphre*, liq. jaune, $Eb_{16} = 155°$, $D_0^0 = 0,982$, $\alpha_D^{17} = +148°$, $R^t = 24$ 0/0. *Diallylbornéol*, crist. tubulaires (éther) F. 47°, $\alpha_D^{18} = +77°,51$. *Diallylcampholamide*, liq. jaune épais, $Eb_{15} = 212°$, $\alpha_D^{18} = +40°,30$. *Propylcamphre* (Voir *Bull.* (3), t. **35**, p. 1316; 1906), $Eb_{11} = 116°$. *Dipropylcamphre* liq. jaune, $Eb_{14} = 157°$, $\alpha_D^{17} = +53°,18$. *Benzylcamphre* (*C. R.*, t. **112**, p. 1490; 1891), $Eb_{12} = 175°$, F. 51°, $\alpha_D^{14} = +146°,25$, $R^t = 62$ 0/0. *Dibenzylcamphre*, prismes (éther), F. 103°, $Eb_{12} = 255°$, $\alpha_D^{20} = +103°,24$. *Dibenzylbornéol*, crist. blancs, F. $= +84°$, $\alpha_D^{19} = -15°,43$; son *phénylurethane*, fines aig. F. 82°. *Dibenzylcampholamide*. aig. jaune, $Eb_{12} = 300°$, F. 121°, $\alpha_D^{19} = +33°,70$. *Ethylbenzylcamphre*, $Eb_{11} = 193°$, $\alpha_D^{19} = +79°,4$. $R^t = 25$ 0/0. *Ethylbenzylcampholamide*, petits crist. $Eb_{12} = 230\text{-}240°$, F. 181°. — Les monoalcoylcamphres fournissent des oximes dont les produits de déshydratation sont les nitriles campholéniques actifs α-substitués. De ceux-ci on passe facilement aux amides inactives et aux ac. campholéniques monoalcoylés. On convertit la mol. de nitrile active en comp. inactif par KOH alc. et on attribue à ces corps les formules générales suivantes :



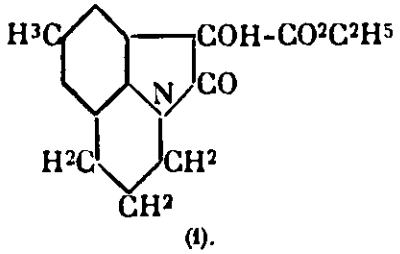
Nitrile α-campholénique monoalcoylé.



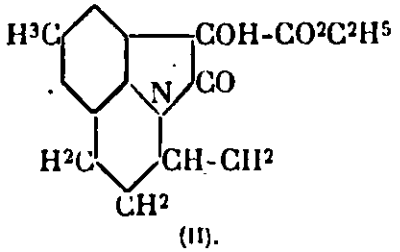
Ac. β-monoalcoylcampholénique.

*Ethylcamphoroxime*, crist. (alc.) F. 93°, $Eb_{11} = 145$, $\alpha_D^{13} = +45°,54$ ; son *phénylurethane*, aig. F. 146°. *Nitrile éthylcampholénique*, liq. incol. $Eb_{11} = 110°$, $\alpha_D^{13} = +70°,33$. $D_0^0 = 0,903$. R' théorique. *Ethylcampholénamide*, paillettes blanches, F. 62° inactives. *Ac. éthylcampholénique*, aig. F. 36°, $Eb_{20}$ + 157°. *Allylcamphoroxime*, crist. blancs F. 101°, $Eb_{16} = 158°$, $\alpha_D^{14} = +58°,10$ ; son *phénylurethane*, F. 160°. *Nitrileallylcampholénique*, liq. incol. $Eb_{11} = 130°$. $D_0^0 = 0,934$, $\alpha_D^{14} = +28°,40$. *Allylcampholénamide*, F. 97° ; *ac. allylcampholénique*, lamelles blanches, $Eb_{16} = 156°$, F. 49°. *Propylcamphoroxime*, longs crist. blancs, F. 79°, $\alpha_D^{15} = +54°,50$. *Nitrile propylcampholénique*, liq. incol. $Eb_{11} = 124°$, $D_0^0 = 0,907$, $\alpha_D^{16} = +46°,31$. *Propylcampholénamide*, liq. jaune, $Eb_{12} = 173°$. *Ac. propylcampholénique*, liq. épais, $Eb_{12} = 160°$. *Nitrile benzylcampholénique*, $Eb_{14} = 195°$, $\alpha_D^{17} = +44°,24$, $D_0^0 = 0,998$, dérivé de la benzylcamphoroxime (*Bull.*, t. 13, p. 836). *Benzylcampholénamide*, liq. jaune, $Eb_{12} = 197°$. *Ac. benzylcampholénique*, crist. blancs F. 68°, $Eb_{12} = 204°$, R. FABRE.

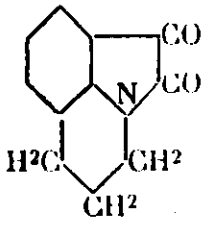
**Sur des isatines qui contiennent un noyau quinoléique ; J. MARTINET** (*C. R.*, t. 166, p. 998 ; 6.19i8). — Si, pour prép. les éthers dioxindol-3-carboniques, par la méthode sus-indiquée (voir ce *Bull.*, p. 208.), on utilise les bases tétrahydroquinoléiques, on obtient des corps possédant un noyau indolique et un noyau quinoléique. *1-7-Triméthylène dioxindol-3-carbonate de* $C^2H^5$, crist. blancs, F. 174° ; son dér. acétylé, crist. blancs F. 95°, *1.7-triméthylène-5-méthyldioxindol-3-carbonate de* $C^2H^5$ (I), crist. incol., F. 162°, *1.7-(α-méthyltriméthylène)-5-méthyldioxindol-3-carbonate de* $C^2H^5$ (II), gros crist., sol. éther, F. 108°. Ces comp. permettent d'obtenir les corps suivants : *1.7-triméthylène-isatine* (III),



(I).

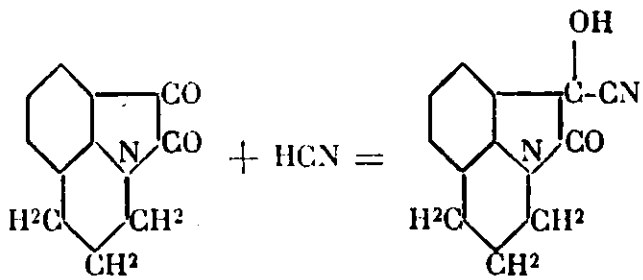


(II).



(III).

aig. rouges, F. 195°, peu sol. eau et éther, sol. solv. org.; la *phénylhydrazone*, aig. jaunes, F. 150°; *5-méthyl-1.7-triméthylène-isatine*, paillettes rouges F. 185°; sa *phénylhydrazone*, aig. jaune orangé, F. 177°. *1.7-(α-Méthyl-triméthylène)-5-méthylisatine*, crist. rouge foncé, F. 165°; sa *phénylhydrazone*, aig. brillantes jaune orangé, F. 141°. Les isatates suivants ont été prép. au moyen de ces isatines. *1.7-triméthylène-isatate de K* $C^{11}H^{10}O^3NK$, $H^2O$, paillettes jaune franc; le *sel de Cu*, déc. 155°; le *sel de Pb* se transf. à 158° en un liq. rouge. *5-méthyl-1.7-triméthylène-isatate de K* $C^{12}H^{12}O^3NK,H^2O$; paillettes jaune brillant; le *sel de Cu* déc. à 160°. *1.7(α-méthyltriméthylène)-5-méthylisatate de Ba* (dissol. d'isatine dans eau de baryte). Ces isatines permettent de reproduire les dioxindol-3-carbonate de $C^2H^5$, par action d'HCN, puis transf. du nitrile par HCl en sol. alc. à 1/5. Cette synthèse con-




firme la constitution de ces comp. R. FABRE.

**L'anesthéaie générale par le chloralose, dans les cas de choc traumatique et d'hémorragie; Ch. RICHET** (*C. R.*, t. **166**, p. 1026; 6.1918).

**Etude comparative de la toxicité et du pouvoir nutritif des protéines alimentaires employées à l'état pur; F. MAIGNON** (*C. R.*, t. **166**, p. 1008; 6.1918). — Les protéines alimentaires (fibrine, caséine, poudre de viande dégraissée) ne peuvent pas entretenir la vie, chez le rat blanc. La mort, en toute saison, est la conséquence de l'épuisement des réserves. On décèle une surcharge graisseuse intense du foie, dans l'alimentation à la fibrine et à la caséine. Celle-ci est de beaucoup la moins toxique, 5 fois moins que l'ovalbumine et 2 fois moins que la fibrine et la poudre de viande. R. FABRE.

**Sur la valeur antiseptique de quelques huiles essentielles; L. CAVEL** (*C. R.*, t. **166**, p. 827; 5.1918).

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1918

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

**MM. DE LAIRE, FREUNDLER, MEUNIER, DELÉPINE,** *rapporteur*,

**du Président et du Secrétaire général.**

MESSIEURS,

Avec une nouvelle accentuation sur les précédents, le budget de 1918 se présente comme le budget d'une Société que la guerre a fait végéter, bien réduit. Espérons que ce sera pour la dernière fois que nous exprimerons cette désolante constatation et que la paix maintenant acquise, en permettant la reprise du travail scientifique, ramènera vers la Société chimique de France ses anciens membres longtemps absents et éparpillés de tous côtés; nous devons aussi faire des efforts pour susciter des nouvelles recrues. Nous ne disons pas assez haut que pendant plus d'un demi-siècle, c'était dans les séances de la Société chimique et de ses filiales que s'agitèrent la plupart des questions de chimie pure étudiées en France et que notre *Bulletin* était le seul organe français qui analysât l'ensemble des travaux de chimie du monde entier, d'une façon aussi complète que ses moyens financiers le permettaient. Nous ne sommes pas riches, mais si on nous monnayait toute la reconnaissance qu'on nous doit, nos affaires seraient prospères.

*Recettes.* — Les recettes ordinaires se présentent avec un total de 50.646 fr. 55 décomposable en quatre tranches :

| | |
|---|---|
| 1° Droits d'entrée et cotisations..... | 17.257 fr. 00 |
| 2° Compte dit du *Bulletin*..... | 13.991 » 15 |
| 3° Intérêts divers et rentes..... | 11.545 » 40 |
| 4° Dons et legs (revenus des) d'affectation spéciale..... | 7.853 » 00 |

Les deux dernières tranches n'appellent d'autre commentaire que celui de démontrer que notre revenu reste stationnaire, ce qui ne doit pas nous surpendre puisque nous n'avons rien placé.

Le compte dit du *Bulletin* s'est relevé d'environ 800 francs, grâce surtout à la vente de plus de 500 francs de tables de plus que l'an dernier. Il est toujours intéressant de voir ce compte aussi élevé que possible, puisqu'il ne met à contribution que des collections déjà constituées.

Par contre, les droits d'entrée et les cotisations, qui représentent véritablement le côté vivant de notre Société, sont toujours bien faibles. Il y a une sensible rétrogradation sur l'année dernière, soit 17.257 francs en 1918 au lieu de 19.622 francs en 1917; le nombre de cotisations recouvrées est passé de 636 qu'il avait été en 1917 à 595 seulement en 1918. L'amélioration constatée en 1917 par rapport à 1916 ne s'est donc pas maintenue.

*Dépenses.* — Les frais généraux afférents au fonctionnement de la Société, ainsi que les sommes retenues pour les réserves, n'ont rien de particulier par rapport aux années précédentes. Mais il faut ici nous attendre à un relèvement de nos dépenses, pour le service des abonnements aux journaux étrangers et les dépenses de reliure qui s'ensuivent.

Le compte spécial du *Bulletin* a, par contre, présenté d'assez graves variations tant dans le total, 35.347 fr. 77 en 1918 contre 24.719 fr. 91 en 1917, que dans le détail. Il faut noter, en particulier, qu'en 1918 la facture Dupont a atteint 27.968 fr. 80 contre 15.913 fr. 90 en 1917; cela tient à une cause inverse de celle qui nous avait fait moins dépenser en 1917 qu'en 1916, à savoir l'achat de papier dont le prix est fort élevé; il convient de dire qu'une partie de ce papier nous restera pour 1919.

Quoi qu'il en soit, il n'en reste pas moins vrai que nos dépenses ont surpassé nos recettes de 2.799 fr. 80 et que le déficit ne nous guette pas, il nous tient. Ceci est d'autant plus certain que dans les recettes nous avons omis de parler d'un don de la Pharmacie Centrale de 1.000 francs et d'une subvention du Syndicat des Produits chimiques, ainsi que de bénéfices sur le remploi de titres sortis aux tirages, formant un ensemble de 1.521 fr. 86 de recettes extraordinaires. Nous n'en devons être que plus reconnaissants envers nos donateurs qui atténuent si généreusement nos soucis.

C'est donc avec plus de force encore que l'an dernier que nous prions nos membres, maintenant revenus à leur foyer, de solder leur arriéré et de continuer leur confiance à la Société, s'ils veulent que notre institution puisse se développer normalement. Notre appel est d'autant plus justifié qu'il va falloir mettre à jour un grand nombre d'analyses en retard, que nos frais d'impression et de collaboration se relèveront de ce fait.

*Portefeuille.* — Il est exactement le même que l'an dernier.

Comme les années précédentes, notre trésorier a placé le plus possible de nos fonds disponibles en bons de la Défense nationale, d'où des intérêts appréciables figurant dans nos recettes.

Nous vous proposons de ratifier les comptes soumis à votre examen en vous priant de bien vouloir vous joindre à nous pour exprimer à notre dévoué trésorier, M. Chenal, les remerciements chaleureux mérités par son habile gestion.

*Le Rapporteur :*
DELÉPINE.

---

## COMPTES DE L'EXERCICE 1918

### Recettes ordinaires.

| | | | fr. | c. |
|---|---|---|---|---|
| Cotisations de 1918 et droits d'entrée : | | | | |
| 16 droits d'entrée | 160 | » | | |
| 393 cotisations à 25 francs | 9 825 | » | | |
| 202 cotisations à 36 francs | 7 272 | » | | |
| | | | 17 257 | » |
| Rentes sur l'État et intérêts des obligations | 10 797 | 10 | | |
| Arrérages rentes, legs Adrian | 2 000 | » | | |
| Arrérages rentes, fondation Ch. Friedel | 5 853 | » | | |
| Intérêts sur bons Défense nationale | 425 | » | | |
| Intérêts sur comptes courants | 323 | 30 | | |
| | | | 19.398 | 40 |
| Compte du *Bulletin :* | | | | |
| Annonces | 1 060 | » | | |
| Abonnements | 10 085 | 40 | | |
| Vente de tables | 865 | 30 | | |
| — d'années et nos divers | 1 980 | 45 | | |
| | | | 13 991 | 15 |
| | | | 50 646 | 55 |

### Recettes extraordinaires.

| | | |
|---|---|---|
| Don Pharmacie Centrale | 1 000 | » |
| Subvention du Syndicat des Produits chimiques | 100 | » |
| Rachat de cotisations Bruneau | 400 | » |
| Bénéfices sur remploi de titres sortis aux tirages | 421 | 86 |
| Total des recettes | 52 568 | 42 |

**Dépenses ordinaires.**

| | | | fr. | c. |
|---|---|---|---|---|
| Indemnité au Secrétaire général | | | 500 | » |
| Appointements du Rédacteur en chef | | | 4 000 | » |
| — de l'agent | | | 1 500 | » |
| — du bibliothécaire | | | 700 | » |
| Loyer | | | 2 100 | » |
| Service de la salle | | | 250 | » |
| Contributions et assurances | | | 160 | 45 |
| Gratifications diverses | | | 520 | » |
| Frais de recouvrement, de correspondance, etc | | | 504 | 05 |
| Impressions diverses | | | 122 | » |
| Abonnements aux journaux | | | 190 | 25 |
| Droits de garde de titres | | | 147 | 10 |
| Frais d'envoi de titres en province | | | 148 | 95 |
| Remboursement de jetons de présence | | | 208 | » |
| Réserve pour le prix triennal Schützenberger | | 166 65 | | |
| Réserve pour le prix biennal Nicolas Leblanc | | 250 » | | |
| Réserve pour le prix Adrian | | 2 000 » | | |
| — la fondation Charles Friedel (arrérages à distribuer) | | 5 268 » | | |
| — la fondation Charles Friedel (arrérages à remployer) | | 583 » | | |
| — provenant de rachat de cotisations | | 400 » | | |
| Annuité pour tables décennales | | 300 » | | |
| | | | 8 969 | 65 |
| Compte du *Bulletin* : | | | | |
| Impression du *Bulletin*, factures Dupont | | 27 968 80 | | |
| Frais d'expédition des Bulletins et extraits, convocations aux séances : | | | | |
| Factures Dupont | 894 44 | | | |
| — Masson | 882 78 | | | |
| | | 1 777 22 | | |
| Honoraires des rédacteurs | | 4 001 75 | | |
| Tables annuelles | | 1 600 » | | |
| | | | 35 343 | 77 |
| Total des dépenses | | | 55 368 | 22 |
| Excédent des dépenses sur les recettes (à retrancher) | | | 2 799 | 80 |
| | | | 52 568 | 42 |

**Portefeuille de la Société.**

La Société possède :

368 Obligations du chemin de fer du P.-L.-M.
82 — — d'Orléans.
141 — — de l'Est.

Rente française 3 0/0 : 1 700 francs.
— 3 0/0 (legs Adrian) : 2 000 francs.
— 5 0/0 : 550 francs.
— 4 0/0 fondation Charles Friedel : 5 853 francs.

et en nue propriété :

1 200 francs de rente 3 0/0 (legs Rigout).

La Société possède en outre : 2 actions de l'Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir national d'Escompte de Paris.

**Réserves.**

Pour tables décennales :

| | | fr. | c. |
|---|---|---|---|
| 20 obligations Chemins de fer P.-L.-M. (non comprises dans le portefeuille) | | | |
| Solde en espèces | | 15 761 | 50 |
| Pour le prix triennal Schützenberger | | 838 | 30 |
| — biennal Nicolas Leblanc | | 1 250 | » |
| — Adrian | | 7 500 | » |
| Pour la fondation Charles Friedel, à distribuer | 8 796 55 | | |
| Pour la fondation Ch. Friedel, à remployer | 585 » | | |
| | | 9 381 | 55 |
| Annuités tables décennales | | 1 500 | » |
| Rachat de cotisations | | 1 200 | » |
| | | 37 426 | 35 |
| Espèces en caisse au 31 Décembre 1918 | | 13 043 | 70 |
| | | 50 470 | 05 |

## Compte matières.

### VOLUMES RESTANT EN DÉPÔT CHEZ M. MASSON.

| Années : | 1899. | 1900 | 1901. | 1902. | 1903. | 1904. | 1905. | 1906. | 1907. | 1908. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Il restait.. | 133 | 118 | 132 | 84 | 42 | 5 | 46 | 117 | 100 | 75 |
| Gratis.... | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Vendu... | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 5 | 2 |
| Il reste .. | 131 | 115 | 129 | 81 | 38 | 3 | 42 | 113 | 94 | 71 |

| Années : | 1909. | 1910. | 1911. | 1912. | 1913. | 1914. | 1915. | 1916. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Il restait.. | 179 | 143 | 198 | 192 | 169 | 150 | 411 | 482 |
| Gratis.... | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| Echange.. | | | | | | 2 | 1 | 1 |
| Vendu... | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 5 | 5 | 7 |
| Il reste .. | 174 | 138 | 192 | 187 | 164 | 140 | 401 | 470 |

### TABLES.

| | 1re série. | 2e série. | 3e série. | 4e série. |
|---|---|---|---|---|
| Il restait..... | 279 | 748 | 718 | 816 |
| Vendu..... | 6 | 9 | 9 | 11 |
| Il reste ..... | 273 | 739 | 709 | 805 |

### CONFÉRENCES.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Il restait..... | 7 | 11 | 334 |
| Vendu..... | 1 | 1 | 3 |
| reste..... | 6 | 10 | 331 |

### CINQUANTENAIRE.

| | |
|---|---|
| Il restait..... | 183 |
| Vendu..... | 2 |
| Il reste ..... | 181 |

# BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1919

**Recettes.**

| | fr. | c. |
|---|---|---|
| Cotisations et droits d'entrée | 18 000 | » |
| Rentes sur l'État | 2 250 | » |
| Arrérages legs Adrian | 2 000 | » |
| Arrérages fondation Charles Friedel | 5 853 | » |
| Intérêts sur obligations et comptes courants | 8 500 | » |
| Abonnements Masson | 10 000 | » |
| Annonces | 1 060 | » |
| TOTAL des recettes | 47 663 | » |

**Dépenses.**

| | fr. | c. |
|---|---|---|
| Indemnité du Secrétaire général | 500 | » |
| Appointements du Rédacteur en chef | 4 000 | » |
| — de l'agent | 1 500 | » |
| — du bibliothécaire | 700 | » |
| Loyer | 2 100 | » |
| Service de la salle | 250 | » |
| Contributions et assurances | 200 | » |
| Gratifications diverses | 520 | » |
| Frais de recouvrement, de correspondance, etc. | 500 | » |
| Droits de garde | 150 | » |
| Remboursement de jetons de présence | 250 | » |
| Réserve pour le prix triennal Schützenberger | 166 | 70 |
| — biennal Nicolas Leblanc | 250 | » |
| Versement arrérages prix Adrian | 2 000 | » |
| Réserve pour fondation Charles Friedel | 5 268 | » |
| Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel | 585 | » |
| | 18.939 | 70 |
| *Compte Bulletin :* | | |
| Imprimerie Dupont | 25 000 | » |
| Honoraires des Rédacteurs | 6 000 | » |
| Tables annuelles | 1 650 | » |
| TOTAL des dépenses | 51 589 | 70 |

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 AVRIL 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. E. ROUSSEAU, Docteur en pharmacie de l'Université de Paris, 34, rue Lamarck, à Paris.

M. Jacques-André LIOTÉ, chimiste, 158, rue Lafayette, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Léon LESCŒUR, préparateur à l'Université, 23, place Sébastopol, à Lille.

M. CONNERADE, professeur de chimie générale à la Faculté polytechnique du Hainaut, à Mons (Belgique).

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*A variaçao dos colores atomicos em funcção da temperatura. Catálise. — Sobre una relação entre os espectros de absorpção visiveis de alguns metaes nos sens derivados*: $M^{IV}X^{I}_{4}e$. — *Oleatos e estearatos (saboes) de alguns metaes*, de Matheus d'A. Albuquerque.

*La Chimica nella guerra et nel dopo guerra*, de Giuseppe Oddo.

M. le Président annonce que dorénavant, les séances de la Société auront lieu, comme c'était l'usage avant la guerre, à 20 h. 1/2.

M. le Président rend compte de l'émouvante réception qui fut faite à Londres à MM. POULENC, BÉHAL et FOURNEAU, représentant

la Société chimique de France qui avait été invitée par la *Chemical Society* à participer à son meeting annuel.

Au banquet qui clôtura cette réunion, les toasts suivants furent portés :

*Toast de M. le Professeur* ARMSTRONG, Ph. D., LL. D., F. R. S.

The toast which I am privileged to submit for your acceptance is that of « Our French colleagues ».

Almost immediately after Faraday's death, in 1867, the Chemical Society considered how it might best perpetuate the memory of the great experimental philosopher who had done so much for chemistry : by establishing the laws of electrochemical change, by his discovery of benzene, the foundation stone of the dyestuff industry ; and by his work on the liquefaction of gases, all subjects which have been greatly developed in the interval. The result was that the Faraday lectureship was established. Those first considered as possible lecturers were Dumas, Liebig and de la Rive. The choice fell on the distinguished French philosophical chemist, noted as the parent of the substitution theory, which at first was scoffed at in Germany. Dumas delivered his lecture — a masterly discourse — all but 50 years ago, in June 1869.

In 1891, on the occasion of the Jubilee of the Chemical Society, we were favoured by the presence of a deputation from our sister Society in Paris — the President, M. Gautier, MM. de Clermont, Combes and Haller. In 1908, we returned the compliment, when the French Society celebrated its Jubilee. Sir William Ramsay, Sir William Perkin, Dr Horace Brown and I were your representatives.

These are the only two occasions on which there has been an official exchange of courtesies between the two Societies.

To-day, for the first time, the French Society is officially represented at our Anniversary meeting by our special invitation. Fellows will agree with me, I am sure, if I express the hope that the beginning made to-day will be the regular practice of the future. The visit occurs at the close of a cruel and colossal struggle in which the two nations have co-operated with absolute unanimity of purpose, whole-heartedly, in the interests of civilisation and humanity. Let us hope that such co-operation will long continue between France and England : that we may learn to know one another more and more intimately as years roll by and,

as a consequence, become more and more intimately associated in the progress of the world.

It has been said — said with truth — « La Chimie est une science française ; elle fut constituée par Lavoisier, d'immortelle mémoire ».

Lavoisier undoubtedly made chemistry a science — he gave it a philosophy which is preserved to the present day. We talk his language and live on the air to which he gave a vital name, as far back as 1778, in calling it « oxygen » — the most descriptive and significant term ever applied to any substance and, *pace* Arrhenius and others, the one and only name of truly foundational meaning that can be applied to it. His proposal to call nitrogen *aminogen* is further proof of his perspicacity ; his wonderful prescience was also displayed in calling organic chemistry the chemistry of compound radicles.

But many of the primary members of the great philosophical framework of chemistry, since built up on the foundation so perfectly laid by Lavoisier, are the work of French hands almost too numerous to mention — Gay-Lussac, Dulong and Petit, Berthollet, Regnault, Dumas, Laurent and Gerhardt, Chevreul, Würtz, Berthelot, Pasteur, Saint-Clair-Deville, Friedel, Moissan — all immortal names. These were all actors in the atomic drama — denizens of what may be called the Daltonian epoch, now passing away. But the staging of the new drama — the infra-atomic drama — which is taking the place of Dalton's was also begun in France, this time with the aid of a woman, by Monsieur and Madame Curie, by the recent discovery of Radium.

The French are marked out as a people with ideas, schooled in rhetoric and gifted with the faculty of giving clear expression to their ideas. Mathew Arnold has told us that we are Philistines, a people devoid in ideas. This is not altogether true but it is certain that we might use ideas far more freely than we do; that it will do us good to bring ourselves more under the influence of those who are idealists.

I ask you to drink enthusiastically to our French Colleagues in science and have the honour to couple with the toast the name of the President of La Société Chimique de France, M. Poulenc, who himself illustrates the tendency of the age to couple practice with science, as he is a manufacturer. M. Behal, his senior colleague, is well known to you by name; we had the pleasure of welcoming him here on that remarkable occasion, the B. A. meeting at Oxford, when we first heard of Argon. Prof. Fourneau has the

distinction of being the discoverer of the first synthetic lumbar anaesthetic Stovaine, a name which embodies a felicitous play upon words in two languages and therefore is a proof that a happy combined use may be made of French and English.

*Toast de* M. Poulenc, *président de la Société Chimique de France.*

Monsieur le Président,
Messieurs et chers Collègues,

Permettez-moi de remercier tout d'abord M. le Professeur Armstrong de l'hommage qu'il vient de rendre à la Chimie française dans la personne de ses savants les plus illustres : Lavoisier, Gay-Lussac, Dulong et Petit, Berthollet, Regnault, Dumas, Laurent et Gerhardt, Chevreul, Wurtz, Berthelot, Pasteur, Saint-Claire-Deville, Friedel, Moissan, et des paroles très aimables qu'il a bien voulu m'adresser ainsi qu'à mes collègues, le professeur Béhal et le professeur Fourneau.

Nous savions déjà, par le ton si cordial de l'invitation qui nous a été faite par votre Président, au nom de votre Société, l'accueil qui nous était réservé; la manifestation si chaleureuse, si vibrante dont nous venons d'être l'objet nous émeut profondément et c'est du fond du cœur que nous vous renouvelons nos remerciements.

Messieurs,

En pénétrant tout à l'heure dans cette salle, ma pensée s'est reportée instinctivement au dernier banquet de la Société Chimique de France que j'ai eu l'honneur de présider à Paris le 30 mai 1914. Deux mois nous séparaient à peine de la déclaration de guerre. J'avais à mes côtés notre conférencier d'alors, le professeur Willstätter, qui venait de nous exposer ses remarquables travaux sur la composition de la chlorophylle et des matières colorantes des fleurs et sir William Ramsay, votre illustre compatriote.

Près de cinq années se sont écoulées. Le professeur Willstätter, signataire du manifeste des 93 intellectuels allemands, s'est couvert à jamais d'une flétrissure que rien ne saurait effacer; Sir William Ramsay, dont je salue ici avec respect et non sans émotion la mémoire vénérée, est entré dans l'Immortalité, laissant à son pays un des noms les plus grands dans la Science.

Près de cinq années se sont écoulées et nos deux peuples, unis dans un même idéal ont mêlé leur sang sur les champs de bataille

et fait triompher la cause sacrée du Droit de la Justice et de la Liberté.

Près de cinq années se sont écoulées et c'est encore comme président de la Société Chimique de France que j'assiste à ce banquet. La guerre aura fait de moi et malgré moi un des plus vieux présidents de notre Société. J'aurais tort de m'en plaindre, puisque c'est à cette circonstance que je dois le très grand honneur d'avoir été le premier président de la Société Chimique de France qui ait été invité officiellement à prendre part à l'une de vos réunions annuelles et je ne saurais trop vous remercier de cette délicate attention.

Notre Société ne s'est d'ailleurs pas méprise sur la signification de cette invitation, qui marque en traits indélébiles le chemin parcouru par nos deux nations pendant ces cinq années. A l'estime et à la sympathie que nous éprouvions les uns pour les autres a succédé un sentiment à la fois plus fort et plus doux ; il semble qu'il se soit établi désormais entre nous comme un lien de parenté. Et cela est si vrai, qu'à la première manifestation publique de votre Société vous avez désiré que nous fussions à vos côtés pour partager la joie que vous éprouviez à vous retrouver réunis après une si longue absence.

Laissez-moi vous dire que ces dispositions correspondent en tous points aux sentiments qui nous animent et que nos cœurs vibrent à l'unisson des vôtres. Cette union fera notre force et nous est d'autant plus nécessaire que, si mettant en commun les ressources de nos connaissances techniques, nous avons pu pendant cette guerre mener le bon combat contre l'Allemagne, nous ne devons pas oublier que notre tâche est loin d'être terminée.

Sans doute nos industries chimiques ont fait de grands progrès durant cette guerre et je doute que les Allemands qui ont tout prévu aient envisagé cette conséquence, mais il serait dangereux de s'illusionner sur le chemin qu'il nous reste à parcourir, la guerre n'est pas encore gagnée sur le terrain chimique. Seule la conjonction de nos efforts, tant dans le domaine des recherches de science pure que dans celui des réalisations industrielles, peut nous permettre de nous affranchir définitivement de l'emprise allemande.

C'est pourquoi, Messieurs, je lève mon verre à l'union toujours plus étroite entre nos deux Sociétés pour la grandeur de la Science et la prospérité de l'Industrie chimique dans nos deux grands pays.

### *Dosage du zirconium.*

Le bombardement de Paris par canons à longue portée a rendu actuelles les questions les plus diverses et notamment au point de vue chimique, celle des aciers au zirconium, l'acier qui aurait servi à la confection de ces canons étant d'après certains auteurs, de l'acier au zirconium.

MM. Nicolardot et Reglade rappellent à ce propos les essais d'emploi du zirconium en métallurgie, et notamment le brevet de Weiss, pris en 1911, où se trouvent exprimées des vues analogues à celles émises par l'un d'eux en 1905, sur le mode d'utilisation du vanadium en métallurgie, vues que l'expérience a confirmées.

Avant de procéder à une étude méthodique de l'emploi du zirconium en métallurgie, il importait de trouver une méthode permettant de doser exactement le zirconium. MM. Nicolardot et Reglade ont étudié tout spécialement dans ce but la précipitation du zirconium par les phosphates alcalins en milieu acide, utilisée déjà par Hillebrand pour l'analyse des roches. Cette précipitation est intéressante à cause des opinions diverses émises par les auteurs sur les conditions dans lesquelles elle peut se produire.

MM. Nicolardot et Réglade indiquent quels résultats ils ont obtenus en présence du chrome, de l'aluminium et du fer au *maximum* et au *minimum* et quelles conditions leur paraissent être les plus favorables pour réaliser un dosage exact du zirconium dans les divers alliages et aciers.

### *Sur une nouvelle classification périodique des éléments.*

M. Marc Chauvierre présente à la Société un mémoire sur une nouvelle classification périodique des éléments.

En portant en abscisses les poids atomiques, en ordonnées les valences principales des éléments (de zéro à quatre) et en plaçant les corps d'une même famille et de poids atomiques rapprochés au-dessus de la valence IV, on obtient une courbe périodique, dont la période est double.

Cette courbe, construite par points successifs, est remarquablement régulière. La période de la courbe est en moyenne de 48 unités.

Les éléments que l'on retrouve périodiquement sur la courbe ont des propriétés chimiques générales semblables, et correspondent rigoureusement aux groupements naturels des éléments.

Les deux premières périodes sont incomplètes, et la période se trouve réduite des deux tiers.

Pour éviter que des éléments de propriétés différentes mais de même valence soient sur une même ligne, on peut développer cette courbe dans l'espace sous forme de vis lemniscatique ; on peut aussi mettre les éléments dans un tableau à double entrée semblable à celui de Mendeleef, ceux-ci se trouvent alors rangés par groupes ayant des propriétés chimiques générales semblables.

Cette classification permet de faire certaines considérations sur l'évolution inorganique et la radioactivité.

*Sur les acidylsemicarbazides et les acidylhydroxylamines.*

M. Bougault rectifie les résultats présentés dans ses précédente communications sur les acidylsemicarbazides et les acidylhydroxamides. La composition de ces corps diffère de celle annoncée par une molécule d'eau en moins. Leur constitution devra également être modifiée.

Une note relative à cette rectification paraîtra prochainement au *Bulletin*.

*Sur le dosage de l'azote et de l'ammoniac à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque.*

Un mémoire sur ce sujet est déposé par M. Auger au nom de M. Villiers. Ce mémoire paraîtra au *Bulletin*.

---

SÉANCE DU VENDREDI 9 MAI 1919.

*Présidence de* M. C. Poulenc, *président.*

**1° Assemblée générale.**

Les comptes de l'exercice 1918 sont mis aux voix et approuvés.

Le Budget prévisionnel pour 1919 est mis aux voix et approuvé.

M. le Président soumet à l'approbation de l'Assemblée la résolution suivante :

« La Société chimique de France, estimant que toute relation « est pour longtemps impossible avec les Sociétés scientifiques

« des puissances ennemies, décide de compléter la mesure de « radiation des signataires du manifeste des 93, votée dans la « séance du 12 mars 1915, par la radiation de tous les membres « de la Société appartenant aux nations ennemies. »

Cette résolution est adoptée à l'unanimité.

## 2e Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Robert, licencié ès-sciences, ingénieur E. P. C. I., 12, rue José-Maria-de-Hérédia, à Paris, présenté par MM. Baume et Delaby.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. David Iriou, ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole de chimie de Mulhouse, présenté par MM. Noelting et Martinet

M. Pierre Hulot, ingénieur-chimiste, inspecteur des services électriques au chemin de fer du Nord, 18, avenue du Château, à Saint-Gratien (Seine-et-Oise), présenté par MM. Wahl et Marquis.

Deux plis cachetés (nos 258 et 259) ont été déposés par M. Pierron à la date du 21 avril 1919.

Un pli cacheté (n° 260) a été déposé par M. Pozzi-Escot à la date du 27 avril 1919.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*Les méthodes de la Chimie organique*, de Th. Weyl, traduction de R. Cornubert.

*Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés*, de M. Cherchefsky.

*Exploitation industrielle de la tourbe*, de Ch. Van Eecke.

*Rapport général sur l'industrie française, sa situation, son avenir*, tome I, d'après les travaux des sections du Comité consultatif des Arts et Manufactures et de la Direction des études techniques du Ministère du Commerce.

*Le sélénium et ses applications actuelles*, de Louis Ancel.

*Contrôle de la salubrité de l'air des ateliers*, de Kohn-Abrest.

*Parallèle entre la chlorophylle et le philothion*, de J. de Rey-Pailhade.

*Zucchero di stato e saccarina*, de E. Palmieri.

M. le Président salue M. le professeur Madinaveitia, de l'Université de Grenade, présent à la séance.

M. Ch. Moureu présente à la Société la traduction de l'ouvrage de Sir J.-J. Thomson : *La théorie atomique*.

*Miscibilité du phénol et des solutions minérales. Applications analytiques.*

M. Dubrisay fait part, en son nom et au nom de M. Toquet, de recherches relatives à la miscibilité du phénol et de diverses solutions minérales.

On sait que la miscibilité du phénol et de l'eau est accrue dans de notables proportions par l'addition d'hydrates alcalins. Pour procéder à l'étude quantitative du phénomène, les auteurs ont adopté la méthode recommandée par Rothmund, c'est-à-dire déterminer la température de miscibilité de quantités données de phénol et de solution aqueuse de composition connue. De la sorte, ils ont tracé le diagramme de miscibilité du phénol avec la soude, la chaux et la baryte.

La même méthode a été appliquée avec les solutions acides ou salines. Il a été reconnu que les acides et les sels diminuent la miscibilité du phénol et de l'eau, l'action des sels étant plus marquée que celle des acides.

Certains sels hydrolysables, comme les carbonates, se comportent d'ailleurs comme des sels d'acides forts.

Ces résultats ont conduit aux applications analytiques suivantes :

1° Dosage des carbonates en présence de bases alcalines. — On a mélangé le phénol avec des liqueurs alcalines dont le titre moléculaire était connu, mais où une proportion variable d'acide carbonique était combinée à la soude. En portant en abcisses le taux de carbonate, en ordonnées la température de miscibilité, on obtenait une courbe qui permet, par une marche inverse, d'analyser les mélanges de carbonate et de base alcaline. Il convient de signaler que ce procédé d'une exécution très simple, est susceptible d'une grande précision;

2° Acidimétrie physico-chimique. Tracé d'une courbe de neutralisation. — Les auteurs ont étudié, en particulier, la saturation de l'acide phosphorique par la soude, en ajoutant à une quantité invariable d'acide phosphorique des proportions croissantes de soude titrée. Des volumes déterminés des mélanges ainsi obtenus étaient mis en présence d'un poids égal de phénol, et l'on déterminait la

température de miscibilité. Puis on portait en ordonnées cette température, en abcisses la quantité de soude ajoutée. On obtenait ainsi une courbe qui présente un point anguleux très net après neutralisation de la 3e basicité de l'acide;

3° Analyse physico-chimique. Tracé d'une courbe de précipitation. — MM. Dubrisay et Toquet ont, par un procédé identique, tracé la courbe de précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Ici encore, la précipitation complète est manifestée par un point anguleux très net.

---

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## N° 36. — Sur une nouvelle classification périodique des éléments chimiques; par M. Marc. CHAUVIERRE.

(11.4.1919).

L'étude des éléments chimiques, au double point de vue de leurs poids atomiques et de leurs propriétés chimiques générales a conduit plusieurs savants à établir pour ceux-ci des classifications, qui tendent à mettre en évidence cette remarquable particularité :

Les propriétés chimiques générales des éléments sont en fonction périodique de leurs poids atomiques.

L'idée fondamentale qui sert de base à toutes les classifications est la suivante : s'il existe une relation entre les divers éléments, cette relation se retrouve nécessairement dans l'atome.

Il est donc naturel de prendre comme facteur principal de la classification le poids atomique des éléments, donnée abstraite et indépendante de tout état physique ou chimique.

Le second facteur a varié suivant les auteurs : Dumas tenait surtout compte de la valence, mais il a dû abandonner cette voie, après de nombreux essais infructueux. Lothar-Meyer a établi une classification en faisant appel au volume atomique. Mais la plus universellement connue de toutes ces classifications est celle de Mendelejeff, mise sous forme de table à double entrée et qui établit des groupes d'éléments ayant des propriétés chimiques assez semblables; tel que valence, formule de l'oxyde, etc.

Cependant, dans leurs formes actuelles, ces classifications présentent de nombreux défauts, entre autres celui de ne pas assez

tenir compte du groupement naturel des éléments; ainsi dans la table de Mendelejeff, on voit dans une même section : le sodium et le cuivre, le potassium et l'argent, ou bien le soufre et le chrome et cela au point que l'on peut établir souvent dans chaque section deux groupes différents. On peut aussi remarquer les trois groupes qui ont été établis en dehors du tableau, pour les corps de la famille du fer, du palladium et du platine.

C'est pourquoi nous avons cherché à établir une classification faisant plus facilement ressortir une périodicité dont les propriétés des éléments chimiques en fonction des poids atomiques, tenant compte de leur groupement naturel et dans laquelle tous les éléments puissent prendre place.

Comme second facteur, nous nous sommes adressés, comme l'avait fait Dumas, à la valence des éléments, en y comprenant bien entendu l'importante série de corps à valence nulle, découverts tout récemment; et tenant compte aussi de la remarque suivante : les corps d'une même famille naturelle ont des poids atomiques très éloignés(comme Na, K, Rb, Cs) ou très rapprochés (comme Fe, Ni, Co, Mn, etc.).

En partant de ces idées, nous avons obtenu, en portant en abscisses, les poids atomiques et en ordonnés les valences, la courbe de la figure ci-contre qui pour une courbe construite par points est d'une remarquable régularité.

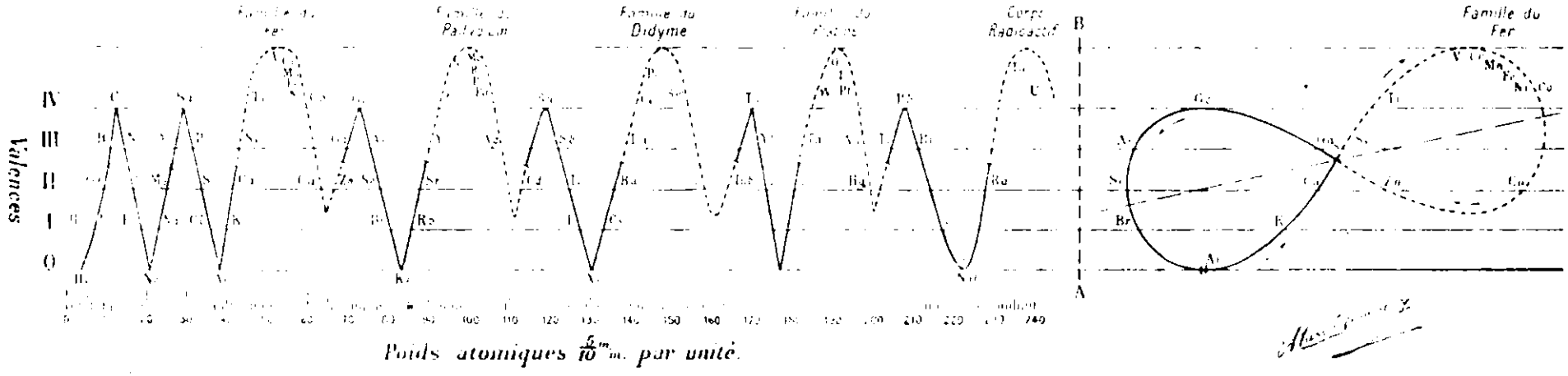
Nous avons tenu, en nous inspirant des idées que sir W. Crookes expose dans un mémoire, et que nous étudions plus loin, à établir aussi cette courbe dans l'espace; comme lui, nous avons obtenu une lemniscate; la partie située à droite de la figure en représente une spire. En projetant cette lemniscate dans un plan A. B. on retrouve la courbe périodique, représentée à droite de la figure.

On peut aussi, à partir de cette courbe, mettre la classification sous forme d'un tableau dans le genre de celui de Mendelejeff, les poids atomiques allant en augmentant continuellement de gauche à droite; les corps se trouvant dans une même partie de la courbe étant rangés dans une même colonne, on obtient alors le tableau page 300.

Le vide que l'on remarque dans le haut du tableau provient de ce que, au début de la courbe, la partie représentée en pointillé (partie droite de la lemniscate) manque entièrement.

Le premier avantage de cette classification est de ranger dans une même famille, les éléments de propriétés semblables correspondant entièrement aux groupements naturels. Un simple coup d'œil sur le tableau suffit pour s'en assurer.

# Courbe périodique des éléments chimiques



*Classification périodique des éléments.*

| O | I | II | III | IV | Pair II | I | II | II | III | IV | III | II | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R^2O$ | $R^2O^2$ | $R^2O^3$ | $R^2O^4$ | $R^2O^5$ | $R^2O^6$ | $R^2O^7$ | $R^2O^8$ | $R^2O^9$ | $R^2O^{10}$ | $R^2O^{11}$ | $R^2O^{12}$ | $R^2O$ |
| He<br>4 | Li<br>7 | Gl<br>9,1 | | | | | | | Bo<br>11 | C<br>12 | N<br>14 | O<br>16 | F<br>19 |
| Ne<br>20 | Na<br>23 | Mg<br>24 | | | | | | | Al<br>27 | Si<br>28 | P<br>31 | S<br>32 | Cl<br>35,5 |
| Ar<br>38 | K<br>39 | Ca<br>40 | Sc<br>44 | Ti<br>48 | Famille du Fer<br>Va, Cr, Mn, Fe, Ni, Co<br>51, 52, 54, 56, 58, 58 | | | Zn<br>65 | Ga<br>69 | Ge<br>72 | As<br>74 | Se<br>78 | Br<br>80 |
| Kr<br>83 | Rb<br>85,2 | Sr<br>87,2 | Y<br>89 | Zr<br>90 | Famille du palladium<br>Nb, Mo, Ru, Rh, Pd<br>94, 95, 103, 104, 106 | Ag<br>108 | Cu<br>63 | Cd<br>111 | In<br>113 | Sn<br>118 | Sb<br>122 | Te<br>125 | I<br>126 |
| Xe<br>131 | Cs<br>132 | Ba<br>136 | La<br>138 | Ce<br>140 | Famille didyme<br>Pr, Sm<br>141, 150 | | | | Tb<br>159 | Tu<br>168 | Yb<br>172 | | |
| | | | | Ta<br>191 | Famille du platine<br>Os, Ir, Pt<br>191, 192, 194 | Au<br>196 | Hg<br>200 | | Ti<br>204 | Pb<br>206 | Bi<br>210 | | |
| Nt<br>222,5 | | Ra<br>226,5 | | | Métaux radioactifs<br>Th, Ur<br>233, 239 | | | | | | | | |

Il y a entre chaque élément d'une même famille, le même rapport qu'entre les corps d'une série homologue, en chimie organique, ceux-ci ayant des propriétés chimiques analogues, ils donnent avec un autre élément des composés cristallisant dans les mêmes systèmes. Ainsi les fluorures, chlorures, bromures, iodures sont isomorphes. De plus, la forme du principal oxyde est la même pour tous les corps d'une même famille.

On peut remarquer, au milieu du tableau une série de groupes correspondants aux parties de la courbe située au-dessus de la ligne des corps de valence IV.

Ces groupes renferment des éléments de propriétés chimiques extrêmement semblables et de plus de poids atomiques rapprochés.

Pour un de ces groupes, celui de la famille du didyme, les différences physiques et chimiques des éléments le composant, sont si faibles que leur séparation est une des grosses difficultés de la chimie et on ne peut y arriver que par des fractionnements très longs et très compliqués.

On obtient ainsi une espèce de « famille de groupes » dont tous les corps composant cette famille ont en commun, une même forme de l'oxyde prihcipal (de forme R O.) et une valence paire, les sels ferriques étant de la forme ($Fe^2$).

On peut remarquer que cette classification attribue à des éléments rares, dont les propriétés sont mal connues, une place déterminée dans certaines familles; ainsi le terbium est placé dans la famille de l'aluminium; le thulium dans la famille du carbone et de l'étain et l'ytterbium dans la famille de l'azote.

Cette classification ne tient aucun compte de la division faite entre les métaux et les métalloïdes; division ayant été reconnue par la suite comme étant très arbitraire; d'ailleurs on passe des métalloïdes aux métaux par degrés insensibles; ainsi le bismuth a bien les propriétés d'un métal et il se trouve naturellement placé dans la famille de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

Aussi, n'avons-nous pas hésité à placer dans une même famille le carbone, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb, dont les propriétés générales sont d'ailleurs les mêmes.

Il apparaît dans cette classification quelques petites irrégularités, mais elles sont facilement discutables :

1° Les derniers tableaux de poids atomiques donnent au tellure le poids atomique 127 et à l'iode 126,92, ce qui lait que la courbe doit se trouver très légèrement déformée. On peut facilement admettre une petite erreur dans la détermination de ces poids

atomiques; les anciens tableaux donnent 125 pour le tellure, poids qui s'accorde très bien avec la courbe.

2° Ces tableaux donnent aussi : pour Ar : 39,9 et pour K : 39,1 ; ce qui fait aussi que la courbe doit se trouver légèrement déformée ; là aussi on peut très facilement admettre une erreur de poids atomique pour un gaz rare comme l'argon.

3° Le rangement dans une même famille du bore et de l'aluminium : en réalité, la différence est moins grande que l'on ne peut le croire; il suffit de supprimer à Bo le qualificatif de métalloïde et on a un élément bon conducteur de l'électricité. Le bore réduit, comme le ferait un métal, les chlorures de mercure, de plomb et d'argent, ainsi que la galène; il se produit du chlorure de bore dans le premier cas, du sulfure dans le second et le métal est mis en liberté, son oxyde a pour formule $Bo^2O^3$ et donne des borates, comme l'aluminium donne des aluminates; ces deux sels cristallisant dans le système octaédrique avec 4 molécules d'eau.

4° L'argent est placé dans la même famille que l'or : tous deux sont remarquables par leur inaltérabilité; ils ont même formule que l'oxyde : $Ag^2O$ et $Au^2O$; l'or et l'argent donnent des hyposulfites semblables.

La seule différence qui existe, c'est que l'on n'a pas de trichlorure d'argent. On a bien : AuCl et AgCl, mais on n'a pas $AgCl^3$, l'argent n'étant jamais trivalent.

Si l'on veut séparer l'argent de l'or, il suffirait de faire descendre la partie pointillée de la courbe jusqu'à ce qu'elle devienne tangente à la ligne des éléments monovalents ; dans ce cas, l'argent formerait à lui tout seul une famille.

La courbe qui a servi à établir cette classification fait bien ressortir une périodicité dans les propriétés chimiques des éléments par rapport aux poids atomiques.

On remarque alors que la période a pour valeur moyenne K = 48. Ce qui permet d'établir une formule à l'aide de laquelle on peut calculer les poids atomiques des éléments d'une famille, connaissant le poids atomique d'un élément de ceux-ci :

$$Pm = Po + MK$$

Po étant le poids atomique d'un élément donné de la famille, compris entre 24 et 65.

Pm étant le poids atomique d'un élément de la famille de rang M.

K étant la période de la fonction = 48 en moyenne.

M étant un des nombres entiers 1, 2, 3, 4.

Ainsi, on a :

$$\begin{array}{l} \text{Br} \quad \text{Cl} \\ 82 = 35 + 47 \\ \text{I} \\ 129 = 35 + 94 \end{array}$$

On ne peut appliquer cette règle aux éléments de poids atomiques inférieurs à 25; une partie de la courbe manque. On peut néanmoins remarquer que la période devient 1/3 plus petite et l'on peut poser :

$$\text{Pm} = \text{Po} - \frac{\text{K}}{3}$$

Po étant alors entre 25 et 40.

Ainsi on a :

$$\begin{array}{l} \text{Fl} \quad \text{Cl} \\ 19 = 35 - 16 \end{array}$$

ou bien :

$$\begin{array}{l} \text{Mg} \quad \text{Ca} \\ 24 = 40 - 16 \\ \text{Gl} \\ 8 = 40 - 32 \end{array}$$

Cette loi est loin d'être d'une rigueur mathématique, elle n'est qu'approchée et on obtient un degré d'approximation semblable à celui de la loi Dulong et Petit.

Pour obtenir des valeurs tout à fait justes, K doit varier de 45 à 50 (47,5 en moyenne).

Dans la loi Dulong et Petit, le facteur constant varie de 5 à 7 (6,45 en moyenne).

Mais cependant, elle tend bien à montrer que les éléments n'ont pas été créés dans l'univers du hasard et de toutes pièces, mais qu'ils sont bien liés par une loi mathématique.

Nous nous permettons ici de nous éloigner un peu du sujet et d'aborder une question qui, il y a quelques années, aurait passé pour une hérésie, mais qui est maintenant de plus en plus admise : celle de l'unité de la matière et de l'évolution inorganique.

Sir William Crookes dans deux mémoires : le premier sur la genèse des éléments, le second, éléments et méta-éléments, étudie la question de l'évolution inorganique et fait une théorie dont voici l'exposé en quelques mots :

Après avoir établi une courbe périodique des éléments (d'ailleurs très différente de celle que nous avons présentée plus haut, et forcément très incomplète étant donné l'époque) il suppose une substance universelle, le protyle; et sur cette substance, il admet que trois principes réagissent : 1° une force oscillante, comme un pendule puissant, qu'il regarde comme étant l'électricité; 2° le temps accompagné d'un abaissement de température; 3° enfin l'espace.

La figure représentative de l'évolution sera une lemniscate dans l'espace, engendré par des mouvements dont la plus simple expression mathématique est :

$$x = a \sin (Mt) - y = b \sin (Mt) - z = Ct$$

Il suppose que le centre de la force agissante, produit le long du chemin les différents éléments constituant l'univers, les propriétés chimiques se retrouvant ainsi être les mêmes après chaque cycle complet de la force agissante.

Nous ne discuterons pas cette théorie qui est assurément très hypothétique, cependant toutes les théories de l'évolution inorganique s'en rapprochent.

C'est pourquoi nous avons établi la courbe dans l'espace. Cela a d'abord l'avantage de ne pas mettre sur une même ligne des éléments de propriétés très différentes et n'ayant de commun que la valence : les éléments de même atomicité ne sont plus sur une même ligne, mais dans un même plan.

Si l'on veut appliquer la théorie de Crookes à notre courbe, on remarque que, par suite de l'inclinaison de l'axe de la lemniscate sur les plans des valences, certains éléments, en dehors de ces plans, ne se différencient plus brusquement, comme par exemple Pb et S, mais qu'au contraire, on a une suite d'éléments de propriétés très semblables et de poids atomiques très rapprochés; la différence devenant très difficile dans le cas de la famille du didyme, où l'on se rapproche beaucoup des méta-éléments de William Crookes.

On s'aperçoit aussi que tous les éléments produits dans la dernière oscillation (à partir du niton) sont radioactifs, c'est-à-dire que l'atome est en état d'auto-dissociation et d'auto-destruction continuelle et cela à un degré très élevé, ce qui semblerait indiquer que la force agissante sur le protyle irait en décroissant, que dans la dernière oscillation, il y aurait eu équilibre entre cette force de matérialisation et l'inertie du milieu s'opposant à une matérialisation plus avancée; il en résulte que l'atome manque de solidité et tend à retourner à un état plus simple et plus stable.

C'est une façon d'envisager et d'expliquer la naissance des phénomènes de radio-activité.

CONCLUSION.

En résumé cette classification présente les avantages suivants :

1° Mise sous forme de tableau, elle range dans une même famille les éléments ayant nettement des propriétés chimiques semblables et correspondant bien aux groupements naturels des éléments.

2° Mise sous forme de courbe, elle fait très nettement ressortir une double périodicité dans les propriétés chimiques des éléments en fonction des poids atomiques, en indiquant même la forme de la fonction périodique.

3° Elle peut très bien s'appliquer aux théories de l'évolution inorganique et même à faire une hypothèse assez naturelle sur l'origine des phénomènes de radio-activité.

## N° 37. — Sur les modifications apportées au spectre d'étincelle de différents métaux par le milieu ambiant ; par M. BOUCHETAL DE LA ROCHE.

(14.4.1919).

Au cours des recherches sur les spectres d'étincelle au sein des différents gaz et sur les modifications apportées à ceux-ci par l'introduction de capacité et de self induction variable, j'ai été amené à étudier les spectres des métaux formant les électrodes au sein de ces gaz. Et des faits que j'exposerai d'une façon plus détaillée au cours de cette note, il semble résulter que, de même que dans le spectre de flamme et le spectre d'arc, le milieu ambiant joue un rôle important.

Il semble que pour qu'un spectre métallique complet et présentant une intensité notable tel que celui obtenu dans l'air, se forme, il faut que les électrodes soient placées dans un milieu contenant de l'oxygène ou pouvant en fournir sous l'action de la décharge.

C'est ainsi qu'à ce point de vue, les gaz se classeront en deux catégories ; d'une part, les gaz oxydants : oxygène, acide carbonique, protoxyde d'azote, anhydride sulfureux. D'autre part, des gaz réducteurs tels que l'hydrogène, le gaz d'éclairage, le méthane, l'oxyde de carbone, l'acétylène.

Dans le premier groupe, l'étincelle condensée éclatant entre des électrodes métalliques distantes de 3 mm. alimentée par un transformateur Rochefort fournissant une étincelle de $0^m,25$ chargeant

une capacité de 0,045 microfarad, outre le spectre du gaz souvent accompagné d'un fond continu plus ou moins lumineux, donne naissance au spectre d'étincelle du métal des électrodes tel qu'on l'obtient dans l'air.

L'adjonction au circuit d'une self induction de 0,08 Henry donne lieu aux mêmes modifications du spectre métallique qui sont obtenues au sein de l'air.

Il en est tout autrement avec les gaz du second groupe, l'hydrogène et le gaz d'éclairage en particulier.

Dans les mêmes conditions le spectre métallique est très pauvre en raies, elles sont faibles, seules, les raies plus intenses apparaissent ; si l'on intercale la self induction indiquée plus haut le spectre se transforme encore davantage et avec le tungstène notamment, le spectre métallique disparait complètement pour ne laisser que celui du gaz modifié lui aussi.

Je reviendrai dans une prochaine communication sur les phénomènes que présente l'introduction de self induction et de capacité croissante sur le spectre des gaz.

Le phénomène est le même quel que soit le gaz réducteur. Toutefois, avec l'oxyde de carbone, il semble moins marqué qu'avec l'hydrogène ou les gaz hydrocarbonés. Il est probable que la décharge décompose l'oxyde de carbone en oxygène et carbone.

Le phénomène se présente avec une intensité variable suivant les métaux expérimentés.

Il est très marqué avec le tungstène, le molybdène, le fer, le nickel, l'antimoine, l'étain, le plomb.

Il l'est moins avec le cuivre, l'argent, l'or.

Il est presque impossible à percevoir avec le cadmium, le zinc.

Les résultats sont du reste, fort différents suivant que l'étincelle jaillit entre les électrodes propres réduites par chauffage dans l'hydrogène (quand l'oxyde du métal peut être réduit par ce gaz) et quand on fait agir l'étincelle entre des électrodes souillées d'oxyde. Dans ce dernier cas, tant que l'oxyde n'a pas été projeté par la décharge, ou réduit par l'action de celle-ci au sein du gaz, on observe le spectre du métal.

Le fait est particulièrement visible avec l'aluminium au sein de l'hydrogène et peut se constater sans spectroscope. En effet, avec des électrodes souillées d'oxyde, la décharge se présente d'abord sous forme d'une flamme blanc bleuâtre partant des points oxydés de l'électrode. Au bout d'un certain temps de fonctionnement, l'étincelle se transforme en un trait de feu rose ne présentant au spectroscope que les raies de l'hydrogène.

Il semble donc ressortir de ces faits que l'oxygène joue un rôle très net dans la production des spectres d'étincelle au moins pour un certain nombre de raies, et certains métaux. Il y aurait lieu de se demander si la décharge n'agit pas simplement pour pulvériser et vaporiser le métal des électrodes. L'ébranlement atomique donnant naissance aux raies spectrales serait causé par la réaction d'oxydation de la vapeur incandescente et peut-être même la combinaison avec l'hydrogène. L'aluminium en effet, donne dans certains cas. un spectre d'étincelle spécial dit de l'hydrure observé par Barnès et que j'ai retrouvé dans les spectres d'étincelle de ce métal au sein de l'hydrogène en présence d'une self d'induction. Ce spectre est caractérisé par un système de bandes comprenant de nombreuses composantes et les longueurs d'ondes des têtes de bandes sont données ci-dessous :

4326 4287,3 4241,26

Je donne ci-dessous la liste des principales raies subsistantes dans plusieurs spectres métalliques au sein de l'hydrogène ou des gaz hydrocarbonés. Ceci s'entend pour des étincelles obtenues comme il est dit plus haut avec interposition d'une self induction. Il suffira de se reporter aux tables de longueurs d'ondes des mêmes spectres obtenus dans l'air pour voir quelles modifications importantes sont apportées par la présence du gaz réducteur. Je n'ai noté que les raies présentant une intensité suffisante. On peut y ajouter un certain nombre de raies très fines, très faibles, peu visibles, cela surtout dans les spectres compliqués tel que celui du fer.

*Fer.* — Le spectre se réduit sensiblement aux raies dont les longueurs d'ondes suivent :

5615,9 5383,6 5270,5 5233,1 5227 4957 4920 4890 4872 4415

Si l'on compare ce spectre à celui obtenu dans l'air dans les mêmes conditions se composant de plusieurs centaines de raies, on voit quelles transformations profondes la présence du gaz réducteur apporte à ce spectre.

Ce sont, du reste, les raies les plus intenses du spectre au sein de l'air qui subsistent dans les gaz réducteurs, il ne semble pas y avoir de raies privilégiées.

*Tungstène.* — On observe sans self induction :

5068 5053 4294

L'introduction de la self induction éteint toutes les lignes du

métal, seul le spectre de gaz subsiste; c'est un des exemples les plus remarquables. Dans les mêmes conditions au sein de l'air ou des gaz oxydants on observe plusieurs centaines de raies.

*Molybdène.* — Sans self induction ce spectre se réduit sensiblement aux raies :

6030 5858 5570 5533 5506

plus un certain nombre de raies très affaiblies. Avec self induction toutes les raies métalliques disparaissent; même remarque que dans le cas du tungstène.

*Nickel.* — Une seule raie bien visible et assez intense 5477. Les autres raies très affaiblies, peu visibles.

*Antimoine.* — Sans self induction, le spectre est peu modifié, mais l'intensité générale est fortement atténuée. Avec une self induction, il reste :

6129 6079 (très faible) 6004 5910

*Plomb.* — On observe avec la self induction :

5068 5373 5005 4387

ces raies sont peu intenses, visibles seulement au voisinage immédiat des électrodes.

*Etain.* — On observe avec interposition de la self induction :

6453 (très affaiblie) 5799 5588 (courte, très affaiblie)
5563 5333 (courte) 4525 (très affaiblie)

dans l'air, l'intensité des raies 6453, 5631, 4525 est fortement accrue.

*Cuivre.* — Sans self induction, le spectre est fortement affaibli dans son ensemble, mais il est peu modifié comme composition. Avec interposition de la self induction, on observe :

5782 5700 5218 5153 5105 4651

mais si l'on compare ce spectre à celui obtenu dans l'air, l'intensité est incomparablement plus faible.

*Or.* — Avec self induction, on observe :

6278 5957 5837 5656 5230 4792

même remarque que pour le cuivre au sujet de l'intensité, l'effet est cependant moins marqué.

Les spectres du zinc et du cadmium n'éprouvent pas de modifications sensibles dans les gaz réducteurs.

Dans les gaz pouvant fournir de l'oxygène, tel que le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, l'anhydride sulfureux, le spectre métallique se présente semblable à celui obtenu dans l'oxygène ou dans l'air. Son intensité n'est même pas modifiée.

## N° 38. — Relations entre le peroxyde d'azote et l'acide nitrique; par MM. PASCAL et GARNIER.

(22.3.1919.)

Lunge et Marcklewsky ont déterminé en 1912 (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 10), l'influence du peroxyde d'azote sur la densité de l'acide nitrique concentré pour des acides contenant jusqu'à 25 0/0 de peroxyde d'azote. L'augmentation de densité provoquée par ce dernier corps est une fonction linéaire de sa concentration, 1 0/0 de peroxyde élève la densité de 0,00325 environ, mais aux faibles teneurs, les chiffres présentent une certaine irrégularité.

D'autre part, Geuther (*Ann. Chem. Liebig*, 1888, t. **245**, p. **96**) et Cundall (*Chem. News.*, 1891, t. **64**, p. 270, et t. **72**, p. 56, 1895) ont étudié l'influence de la température sur la densité du peroxyde d'azote. Les chiffres du premier, d'ailleurs fort irréguliers, sont en discordance marquée avec les résultats de Cundall.

Désireux de faire disparaître ces divergences, nous avons repris l'étude complète de la question, en l'étendant aux concentrations et aux températures non encore explorées.

### I. — *Densité du peroxyde d'azote.*

Le peroxyde d'azote utilisé dans ces recherches a été préparé par calcination de l'azotate de plomb, desséché sur l'anhydride phosphorique, redistillé puis cristallisé plusieurs fois jusqu'à point de fusion constant. Il fondait alors à —10°,2 de l'échelle absolue, et ses propriétés restaient inchangées quand on essayait de le peroxyder par barbottage d'oxygène.

La densité a été prise à l'abri de l'humidité à l'aide d'une balance de Mohr, le flotteur était plongé dans une éprouvette du liquide à température uniforme pour éviter les mouvements de convection. On a trouvé les valeurs suivantes rapportées au vide et à l'eau à 4° C.

Ces valeurs très régulières coïncident presque avec celles de Cundall, il semble donc que les chiffres de Geuther sont définitivement à rejeter (*fig.* 1) et qu'on puisse admettre une densité fonction linéaire de la température.

| Température. | $D_t^4$. | Température. | $D_t^4$. |
|---|---|---|---|
| 0° | 1,490 | 14° | 1,460 |
| 2 | 1,486 | 15 | 1,458 |
| 4 | 1,482 | 17 | 1,454 |
| 6 | 1,478 | 18 | 1,452 |
| 8 | 1,473 | 20 | 1,447 |
| 10 | 1,469 | 21 | 1,445 |
| 13 | 1,463 | 21,5 | 1,444 |

$$D_t^4 = 1,490 - 0,00215\,t$$

La densité du peroxyde d'azote liquide est abaissée par addition d'anhydride azoteux.

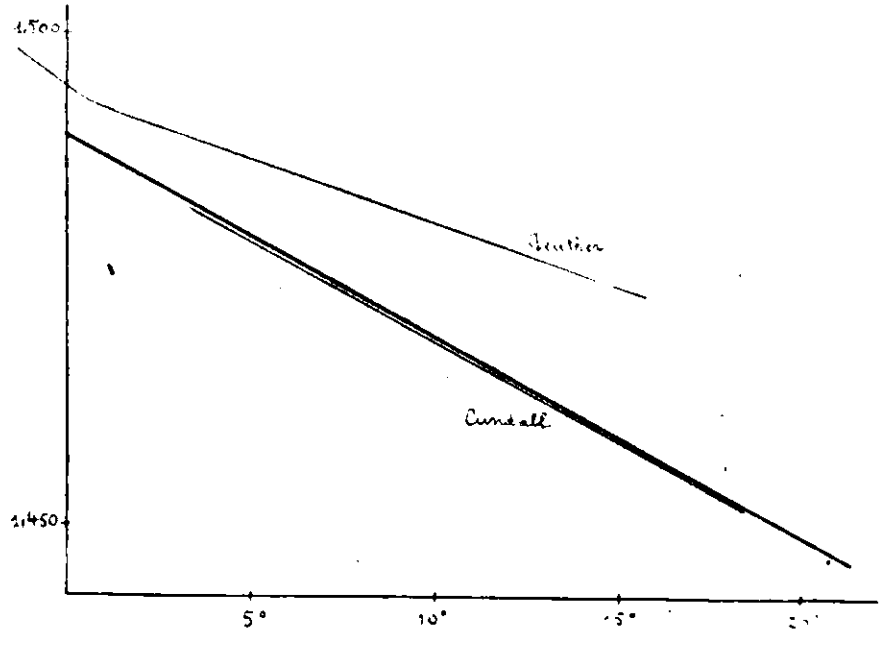



Fig. 1.

Pour ce dernier corps, purifié par des fractionnements répétés, séché sur l'anhydride phosphorique, et qui entrait en ébullition

à — 3°,5 — 4° sous la pression normale, nous avons trouvé les densités suivantes :

$$\text{à } -5^\circ : d_{-5} = 1,441$$

$$\text{à } -10^\circ : d_{-10} = 1,453$$

$$\text{à } -20^\circ : d_{-20} = 1,476$$

valeurs légèrement inférieures à celles de Geuther (1), dont le produit bouillait d'ailleurs à + 3°,5.

En ajoutant des quantités croissantes d'anhydride azoteux au peroxyde d'azote, on a observé les variations de densité suivantes, représentées sur la figure 1 *bis*.

| $N^2O^4$ 0/0. | $N^2O^3$ 0/0. | $d_{-11°}$ | $d_{-10°}$ | $d_{-5°}$ | $d_{0°}$ | $d_{+5°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | » | » | 1,500 | 1,490 | 1,4795 |
| 88 | 12 | 1,512 | » | 1,492 | 1,483 | 1,4715 |
| 80 | 20 | » | » | 1,488 | » | 1,466 |
| 70 | 30 | » | » | 1,482 | 1,472 | » |
| 25 | 75 | » | 1,470 | 1,458 | » | » |
| 0 | 100 | » | 1,453 | 1,443 | » | » |

Les variations de densité s'écartent peu d'une loi linéaire.

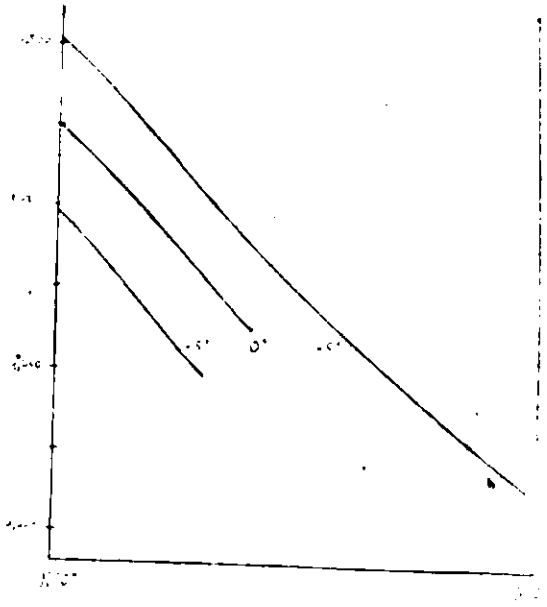


Fig. 1 *bis*.

(1) Geuther, (*Ann. Liebig*, 1888, t. **245**, p. 96) trouve : $d_{+2} = 1,447$; $d_0 = 1,449$; $d_{-8} = 1,464$.

## II. — *Influence du peroxyde d'azote sur la densité de l'acide nitrique.*

L'acide nitrique qui a servi aux essais a été préparé au moment de l'emploi en distillant, sous faible pression, un mélange sulfonitrique ne contenant pas de vapeurs nitreuses; il était à peine souillé par des traces indosables de peroxyde d'azote et titrait pratiquement 100 0/0.

On y ajoutait en refroidissant le peroxyde pur, puis le mélange était passé à la balance de Mohr et analysé.

Voici les densités observées à différentes températures :

| $NO^2$ (1) 0/0. | $D_4^0$. | $D_4^{15}$. | $D_4^{20}$. | $D_4^{23}$. | $D_4^{30}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,5300 | 1,5130 | 1,5030 | 1,4985 | 1,4870 |
| 0.66 | » | 1,5135 | » | » | » |
| 2.20 | » | 1,5205 | » | » | » |
| 5.20 | » | 1,5330 | » | » | » |
| 9.6 | » | 1,5495 | » | » | » |
| 12.5 | 1,5910 | 1,5650 | 1,5560 | » | » |
| 16.0 | » | » | » | 1,560 | » |
| 23.56 | » | 1,6057 | » | » | » |
| 26.50 | 1,630 | » | 1,598 | 1,592 | 1,578 |
| 29.30 | » | 1,6140 | » | » | » |
| 30.0 | » | » | » | » | 1,585 |
| 36.0 | 1,642 | 1,627 | 1,616 | 1,610 | » |
| 40.0 | » | » | » | » | 1,595 (saturé) |
| 44.20 | » | 1,630 | » | » | » |
| 44.50 | » | » | 1,618 | » | » |
| 45.00 | 1,650 | » | » | 1,6125 | » |
| 48.14 | 1,650 (saturé) | » | » | » | » |
| 50.71 | » | » | » | 1,601 (saturé) | » |
| 51.01 | » | 1,627 | » | » | » |
| 52.0 | » | » | 1,611 | » | » |
| 55.0 | » | » | 1,6075 (saturé) | » | » |
| 55.73 | » | 1,6186 (saturé) | » | » | » |

(1) 0/0 du poids total du liquide.

L'augmentation de densité est un peu supérieure à celle qui se déduit des déterminations de Lunge et Marchlewsky, mais elle ne présente pas ici de fléchissement initial. De plus, nous obtenons ce renseignement remarquable qu'aux températures étudiées la densité passe par un maximum pour une teneur en peroxyde à peu près constante et comprise entre 40 et 45 0/0 (*fig.* 2). Or, le

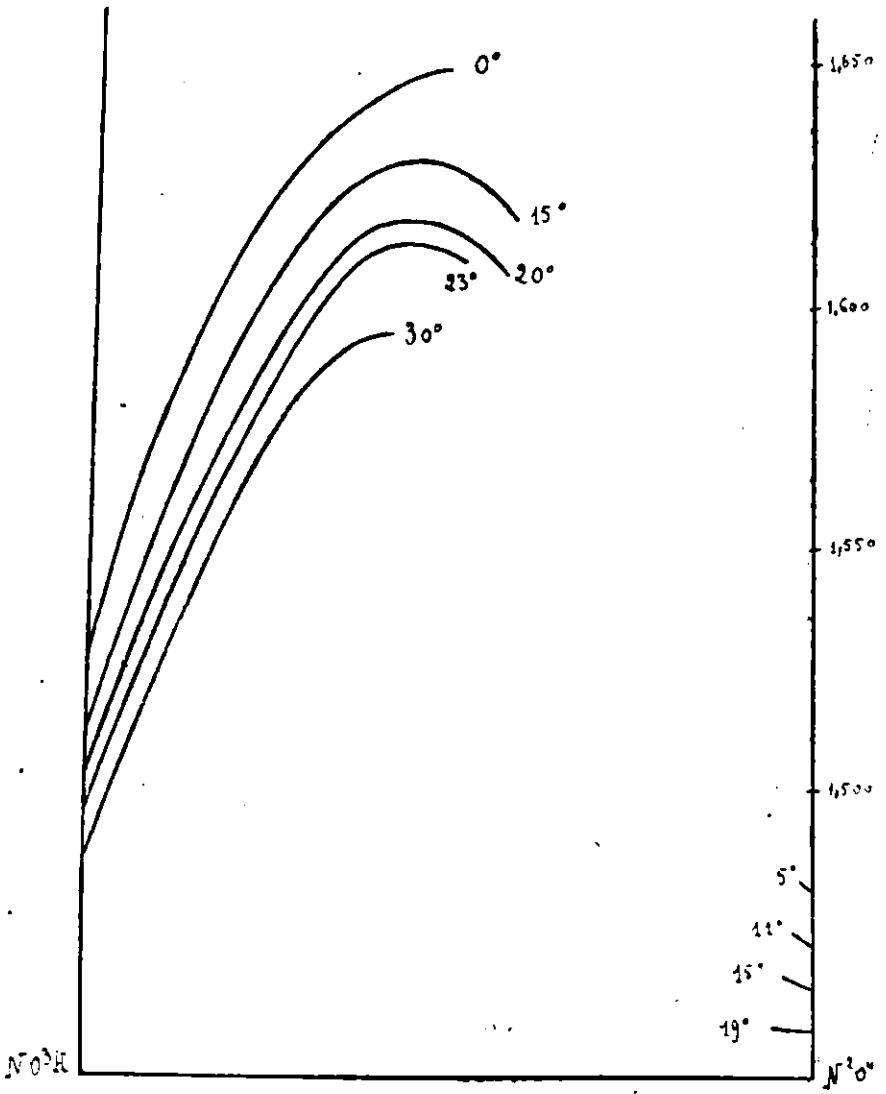



Fig. 2.

mélange équimoléculaire $NO^3H + NO^2$ ou encore ($N^2O^5 + N^2O^4 + H^2O$) contient 42.2 0/0 de $NO^2$ ; on pouvait donc se demander s'il n'existait pas une combinaison d'acide nitrique et de peroxyde, ou encore un hydrate mixte des anhydrides azotique et azoteux-azotique subsistant encore, plus ou moins dissocié, à la température ordinaire, dans les mélanges précédents.

L'étude de la solubilité réciproque de ces deux constituants nous confirmera plus tard dans nos présomptions.

### III. — *Influence de l'acide nitrique sur la densité du peroxyde d'azote.*

L'acide nitrique, lui aussi, augmente la densité du peroxyde d'azote ; mais cette variation est peu marquée à cause de sa faible solubilité. Dans les limites de température où ses solutions sont accessibles sous la pression atmosphérique, on observe les densités suivantes pour les solutions saturées en acide.

| $NO^3H$ 0/0. | $D_4^5$. | $D_4^{11}$. | $D_4^{15}$. | $D_4^{19}$. |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,479 | 1,4665 | 1,458 | 1,450 |
| 5.2 | 1,483 | » | » | » |
| 6.0 | » | 1,470 | » | » |
| 6.5 | » | » | 1,462 | » |
| 7.0 | » | » | » | 1,450 |

Le faible relèvement de la densité est donc d'autant moins marqué que la température est plus élevée (*fig.* 2).

### IV. — *Solubilité réciproque de l'acide nitrique et du peroxyde d'azote.*

On vient de voir qu'aux environs de la température ordinaire, la solubilité réciproque du peroxyde d'azote et de l'acide nitrique est limitée.

La question a été reprise dans toute son ampleur entre la température de la neige carbonique et celle de l'acide nitrique bouillant. Aux températures comprises entre —32° et +2°, on a déterminé à la pression atmosphérique, par additions progressives, le poids de l'un des deux constituants nécessaire pour saturer un poids connu de l'autre; au-dessus de 23°, et, pour contrôle, dans l'intervalle précédent, on a cherché à quelle température un mélange de composition connue, enfermé en tube scellé, devenait homogène par agitation prolongée, ou se troublait par refroidissement. Enfin, dans toute l'étendue des mélanges d'acide nitrique et de peroxyde, on a employé l'analyse thermique pour achever de déterminer les solubilités aux très basses températures et pour préciser les transformations internes du système.

Voici les principaux groupes de résultats observés.

*Solubilité du peroxyde dans l'acide nitrique.*

| Température (1). | Solubilité de $N^2O^4$ ($N^2O^4$ dans 100 du mélange en équilibre avec une phase plus riche en $N^2O^4$). | Remarques. |
|---|---|---|
| — 32° | 38 % | Le $N^2O^4$ en équilibre est à l'état solide. |
| — 21,4 | 40 | |
| — 11° | 48 % | Le $N^2O^4$ en équilibre est à l'état liquide. |
| — 0,8 | 50 | |
| + 15 | 55 | |
| + 20 | 55.7 | |
| + 35 | 62.5 | |
| + 50 | 70 | |

*Solubilité de l'acide nitrique dans le peroxyde d'azote* (2).

| Température. | Solubilité de $NO^3H$ ($NO^3H$ dans 100 du mélange en équilibre avec une phase plus riche en $NO^3H$). |
|---|---|
| — 13°25 | 2.75 % |
| — 5 | 4.20 |
| + 5 | 5.20 |
| + 19,5 | 7.15 |
| + 40 | 10 |
| + 55 | 20 |

La comparaison de ces deux tableaux de nombres (*fig.* 3) permet de conclure à l'existence d'une température critique de dissolution située vers 56° et correspondant au mélange contenant 77.5 0/0 de $NO^2$ et 22.5 0/0 de $NO^3H$. A chaque température, la courbe ACD donne la composition des deux phases liquides coexistantes. L'extrémité de la courbe a été précisée en faisant la cryoscopie de l'acide nitrique dans le peroxyde. Le point de congélation baisse par addition d'acide jusqu'à — 11°,8, ce qui donne les coordonnées du point D, correspondant à 3 0/0 d'acide dissous.

(1) Les thermomètres à alcool ou à toluène ont été étalonnés dans la glace fondante, le mercure fondant (—38°,8) et la neige carbonique (— 79°).

(2) Ces chiffres nous ont permis d'instituer un mode de dosage simple de l'acide dissous dans le peroxyde, on refroidit à — 10° un volume connu du liquide et on mesure le volume de l'acide séparé à la partie inférieure, les tables de densités et de solubilité mutuelles permettent d'en déduire la teneur véritable en acide.

L'analyse thermique résumée dans le tableau ci-contre révèle l'existence d'un point de transition situé à —48°,5, pour tous les mélanges contenant plus de 34 0/0 de $N^2O^4$, et d'une température

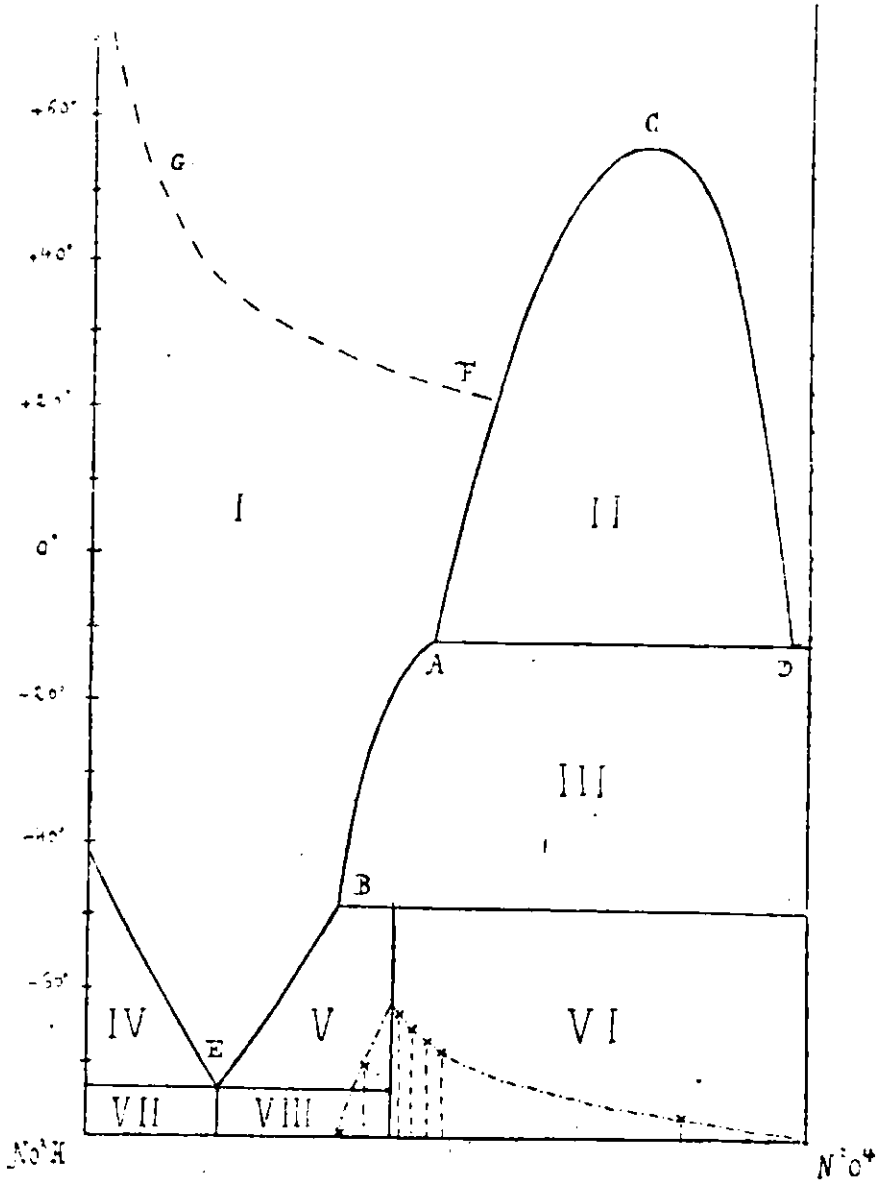



Fig. 3.

eutectique située à —73°. L'eutectique correspondant E contient 18 0/0 de $N^2O^4$.

La courbe des durées d'arrêt à —48°,5 présente un maximum très marqué aux environs de 42 0/0 de $N^2O^4$. Or, la combinaison soupçonnée $N^2O^4,N^2O^5,H^2O$ correspond à 42.2 0/0 de $N^2O^4$ ; son existence est donc révélée de façon indubitable par l'analyse thermique ; elle est stable au-dessous de —48°,5 et, à cette température, se dissocie en ses éléments avant de fondre. Elle donne,

alors, du peroxyde solide pratiquement pur et de l'acide nitrique liquide retenant en dissolution 34 0/0 environ de peroxyde d'azote.

| $N^2O^4$ 0/0. | $NO^3H$ 0/0. | Solidification commençante. | Arrêt du refroidissement. | Durée de l'arrêt (1). |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 100 | — 42° | — 73° | 5 |
| 9.4 | 90.6 | — 58,5 | — 73 | 8 |
| 15 | 85 | — 70 | — 73 | 10 à — 48°5 |
| 18 | 82 | — 73 | — 73 | 5 |
| 30 | 70 | — 58,5 | — 73 | 2 |
| 34 | 66 | — 48,5 | » | » |
| 38 | 62 | » | — 48,5 | 5 |
| 42.5 | 57.5 | » | — 48,5 | 5 |
| 44 | 56 | » | — 43,5 | 4,5 à — 48°3 |
| 45 | 55 | » | — 48,5 | 4,0 |
| 47 | 53 | » | — 48,5 | 3;5 |
| 50 | 50 | » | — 48,5 | 1 |
| 82.5 | 17.5 | » | — 48,5 | » |

Dans la courbe représentative, B est le point de transition correspondant, séparant les domaines de cristallisation du peroxyde d'azote et de la combinaison en question.

Sans vouloir parler déjà d'un nouvel acide oxygéné de l'azote qui aurait pour formule brute $N^2O^5H$, nous nous proposons cependant, de voir si l'on peut préparer des sels bien définis correspondant à cette formule brute (2).

Pour achever enfin l'étude des rapports existant entre le peroxyde et l'acide nitrique, nous avons déterminé la solubilité du premier dans le second au-dessus de 21° sous la pression atmosphérique normale.

Les chiffres obtenus ont été les suivants :

| Température. | Solubilité ($NO^2$ 0/0 du mélange). |
|---|---|
| 23° | 50.7 % |
| 30 | 30.0 |
| 40 | 14.8 |
| 50 | 10.0 |
| 68 | 3.5 |
| 78,5 | » |

Les valeurs correspondantes ont été reportées sur la courbe en pointillé FG de la figure précédente ; on peut les employer pour

(1) En unités arbitraires de temps, et rapportées à l'unité de masse.

(2) On sait déjà que Spath (*Mon. f. Ch.*, 1912, t. 33, p. 853) a obtenu un sel jaune cristallisé d'uranyle $UO^2(NO^3)^2,2NO^2$, décomposé par l'eau mais ne perdant son peroxyde qu'à 165° et qui correspond à la formule $UO^2(N^2O^5)^2$.

trouver les températures d'ébullition, sous la pression atmosphérique, des solutions de peroxyde d'azote dans l'acide nitrique absolu.

D'ailleurs, on peut déterminer les compositions des vapeurs émises par les mélanges d'acide nitrique et de peroxyde d'azote (c'est-à-dire la composition des vapeurs des acides nitriques fumants anhydres) par leur ébullition sous la pression atmosphérique et condensation totale des vapeurs émises. On obtient ainsi les résultats suivants, sous la pression de 762$^{mm}$,5.

| Liquide. | | Ébullition. | Vapeur. | |
|---|---|---|---|---|
| $NO^3H$ 0/0. | $N^2O^4$ 0/0. | | $NO^3H$ 0/0. | $N^2O^4$ 0/0. |
| 100 | 0 | 78°5 | 100 | 0 |
| 95 | 5 | 65 | 33 | 67 |
| 89 | 11 | 55 | 17 | 83 |
| 73 | 27 | 33 | » | 100 |
| deux couches | | 22,8 | 0 | 100 |
| 0 | 100 | 22 | 0 | 100 |

En combinant ces données avec les chiffres de solubilité du gaz ($N^2O^4 \rightleftarrows 2NO^2$) sous la pression atmosphérique, on peut tracer

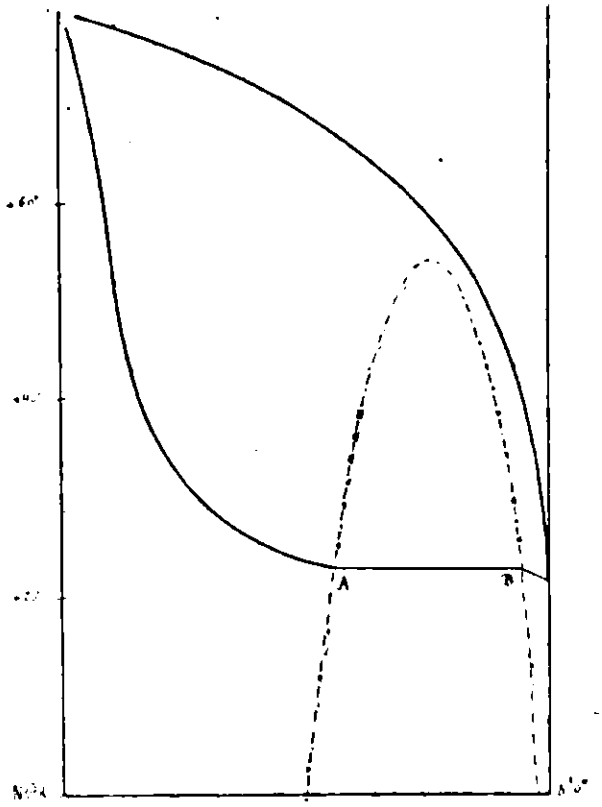



Fig. 4.

la figure représentative n° 4. On remarquera sur la couche des liquides une portion horizontale AB, comprenant toute une série de mélanges binaires sans cesse résolus en deux couches de composition constante bouillant à la même température et qui émettent toutes deux la même vapeur, à peu près exempte d'acide nitrique. On peut conclure à l'extrême facilité de séparation par distillation de l'acide nitrique et du peroxyde d'azote lorsqu'on dispose d'un déphlegmateur empêchant tout entraînement mécanique d'acide et dont la température de sortie est extrêmement voisine de la température de condensation du peroxyde d'azote.

V. — *Influence de l'acide sulfurique et de l'eau sur la solubilité réciproque de l'acide nitrique et du peroxyde d'azote.*

L'acide sulfurique jouit de la propriété remarquable de ne pas être soluble en proportions mesurables dans le peroxyde d'azote. Par contre, ajouté à l'acide nitrique anhydre ou légèrement aqueux, il n'y modifie pas beaucoup la solubilité du peroxyde tant que le mélange ne contient pas plus de 20 à 30 0/0 d'acide sulfurique; la teneur en eau, dans ces limites, est le facteur principal de la solubilité. En opérant à la température de 17°, on a obtenu des solutions saturées de peroxyde d'azote dont la teneur avait les valeurs suivantes :

| | Mélange sulfonitrique mêlé au peroxyde. | | | Teneur en $N^2O^4$ 0/0 de la solution saturée. |
|---|---|---|---|---|
| | $SO^4H^2$ 0/0. | $NO^3H$ 0/0. | $H^2O$ 0/0. | |
| I | 0.0 | 98.7 | 1.3 | 51.6 |
| II | 10.8 | 88.8 | 1.2 | 49.8 |
| III | 19.4 | 79.5 | 1.1 | 49.7 |
| IV | 26.8 | 72.3 | 0.9 | 50.2 |
| V | 33.2 | 64.2 | 0.6 | 51.0 |
| VI | 37.8 | 61.4 | 0.8 | 51.6 |
| VII | 0.0 | 89.6 | 10.4 | 45.8 |
| VIII | 15.8 | 74.4 | 9.8 | 42.8 |
| IX | 22.3 | 68.4 | 9.3 | 44.3 |
| X | 27.5 | 63.2 | 11.7 | 46.5 |
| XI | 32.6 | 58.8 | 8.6 | 48.1 |
| XII | 0.0 | 75.0 | 25.0 | 35.1 |
| XIII | 9.0 | 67.9 | 23.1 | 34.3 |
| XIV | 16.6 | 61.9 | 21.5 | 37.2 |
| XV | 22.1 | 57.5 | 20.4 | 40.9 |
| XVI | 28.6 | 52.4 | 19.0 | 42.9 |

Les résultats sont représentés en traits pleins (correspondant à 35, 40, 45, 50 0/0 de $N^2O^4$) sur le diagramme triangulaire (*fig.* 5).

Cette étude nous a permis de constater une propriété remarquable des mélanges sulfonitriques qui présente le plus haut intérêt pour la préparation industrielle du peroxyde.

Quand on agite avec un mélange sulfonitrique suffisamment concentré, un peroxyde impur, souillé d'acide azotique et d'acide azoteux, comme on l'obtient souvent par réduction de l'acide azotique, l'acide azoteux est oxydé avec formation de peroxyde,

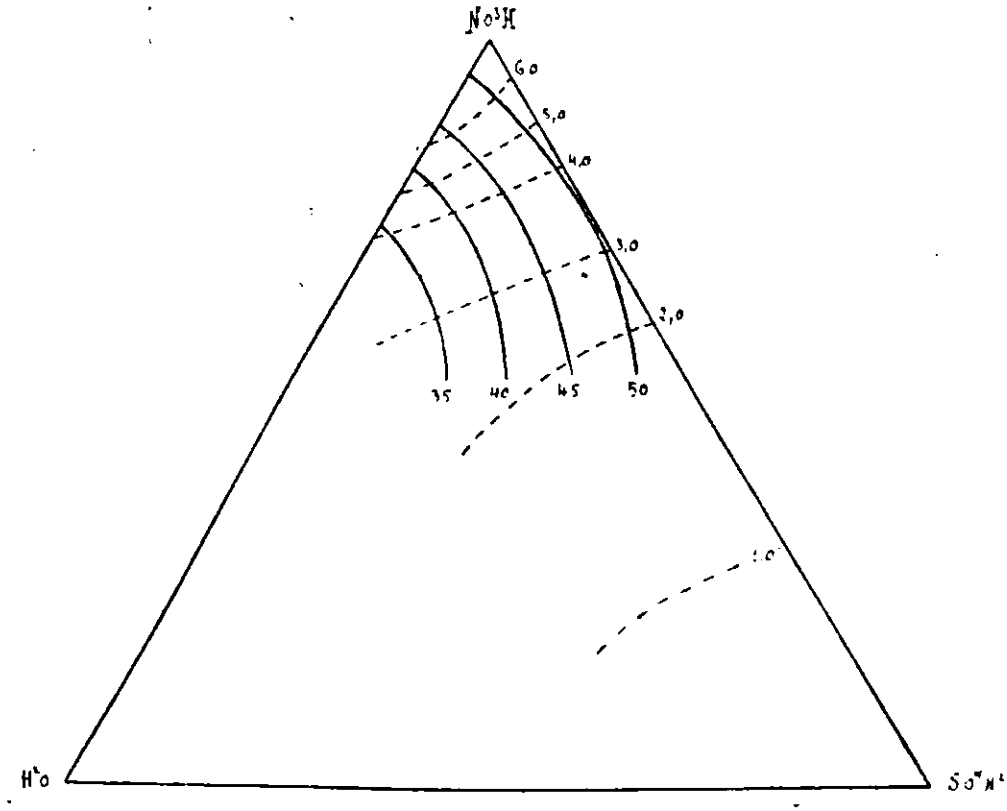



Fig. 5.

ou encore soustrait par le mélange sulfonitrique à l'état de sulfate acide de nitrosyle. En mémo temps, la presque totalité de l'acide nitrique du peroxyde est extrait par le mélange sulfonitrique.

Nous avons déterminé la proportion d'acide nitrique restant dans le peroxyde au contact des 16 mélanges précédents; elle est donnée par le tableau ci-contre (1) :

Les courbes en pointillé de la figure 5 représentent les teneurs en acide du peroxyde épuré par lavage aux mélanges sulfonitriques. On voit qu'un mélange contenant 60 0/0 d'acide nitrique

(1) Les dosages d'acide nitrique ont été effectués par la méthode simple indiquée plus haut.

peut encore agir très nettement ; un mélange sulfonitrique de nitration ordinaire, à 20-30 0/0 d'acide nitrique n'en laisse que

| Mélange sulfonitrique. | $NO^3H$ 0/0 restant. | Mélange sulfonitrique. | $NO^3H$ 0/0 restant. |
|---|---|---|---|
| I | 6.7 | IX | 2.9 |
| II | 5.0 | X | 2.6 |
| III | 3.7 | XI | 2.5 |
| IV | 3.0 | XII | 3.7 |
| V | 2.6 | XIII | 3.1 |
| VI | 2.5 | XIV | 2.8 |
| VII | 6.6 | XV | 2.65 |
| VIII | 3.4 | XVI | 2.5 |

1 0/0 dans le peroxyde. Comme cette extraction se fait en quelques minutes par agitation des liquides au contact, on dispose donc d'un procédé très simple pour produire à coup sûr un peroxyde d'une grande pureté.

## N° 39. — Hydrogénation catalytique des bases de Schiff ; par M. Alph. MAILHE.

(1.4.1919).

On sait avec quelle facilité l'on peut préparer les bases de Schiff, par action d'une aldéhyde aliphatique ou arylique, sur une amine primaire quelconque :

$$RCOH + R'NH^2 = H^2O + RCH{=}NR'$$

Ces bases, conduisent, par hydrogénation à l'aide d'amalgame de sodium, ou par le sodium en présence d'alcool absolu, aux amines secondaires :

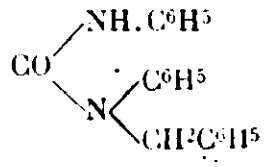
$$RCH{=}NR' + H^2 = RCH^2NHR$$

J'ai essayé de réaliser cette fixation d'hydrogène, par catalyse, en présence de nickel divisé. Ces bases étant relativement stables, il est possible de les envoyer, par un fort courant d'hydrogène, sur le catalyseur, sans les décomposer.

1° L'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'aniline, fournit immédiatement la *benzylidène-aniline*, $C^6H^5CH{=}N.C^6H^5$, sous forme d'un liquide, bouillant à 305°, et qui cristallise très aisément en gros prismes, fondant à 53-54°. J'ai dissous cette base dans une

petite quantité d'acétone et j'ai dirigé le mélange, en vapeurs, sur du nickel divisé, chauffé à 220-230°. A la fin de la réaction, la surface du nickel était recouverte de liquide que j'ai enlevé, en poussant la température jusque vers 300°. Le liquide recueilli, soumis à la rectification, a abandonné, en outre de l'acétone, soluble dans l'eau, une petite portion d'un produit bouillant jusqu'à 125°, constitué par du toluène, identifié par son dérivé dinitré, puis par une dose faible d'aniline, et enfin, la majeure partie a distillé entre 290°-300°, et s'est prise au bout de quelques heures, en belles aig. blanches, fondant à 36°. C'est la *phénylbenzylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^5$, déjà obtenue par Fleischer en faisant réagir le chlorure de benzyle sur l'aniline et par O. Fischer, en réduisant la benzylidène-aniline en solution dans l'alcool absolu, par le sodium. Cette amine est portée comme bouillant à 298°-300°, et fondant à 32°.

C'est une base alcaline, bleuissant fortement le tournesol, donnant un chlorhydrate. En la traitant par l'isocyanate de phényle, j'ai obtenu la *diphénylbenzylurée* :




en aiguilles, fondant à 75°.

On voit que l'hydrogénation catalytique de la benzylidène-aniline, conduit d'une manière normale, à l'amine secondaire correspondante, par fixation de deux atomes d'hydrogène. Mais, en raison de la température un peu élevée où j'ai été obligé de pratiquer l'hydrogénation, il y a eu scission d'une petite quantité de cette imine, à l'endroit de la double liaison, et les résidus libérés, ont fixé de l'hydrogène :

$$C^6H^5CH=N.C^6H^5 + 2H^2 = C^6H^5CH^3 + C^6H^5NH^2$$

2° L'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'éthylamine pure, conduit par simple mélange à la *benzylidène-éthylamine*, $C^6H^5CH=N.C^2H^5$, qui est un liquide, bouillant à 194°-196°. Soumise à l'hydrogénation sur du nickel divisé, à 200°-215°, elle fournit un peu de gaz ammoniac. Le liquide recueilli, commence à distiller dès 50°, et il passe jusqu'à 90°, une petite portion, fortement alcaline, mais incomplètement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. La partie insoluble, possède une forte odeur de benzol et se laisse nitrer facilement. Le dérivé dinitré obtenu, fond à 68°, chiffre voisin du point de fusion du dinitrotoluène. La portion soluble dans l'acide chlor-

hydrique est formée par un mélange de diéthylamine et de triéthylamine, qui donnent un chlorhydrate net en solution dans l'éther. Puis, au-dessus de 125°, le thermomètre monte rapidement jusque vers 185°, pour se fixer entre 190°-200°, laissant passer la majeure partie du liquide, qui est fortement alcalin, fournit un chlorhydrate cristallisé. C'est la *benzyléthylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^2H^5$. Traitée par l'isocyanate de phényle, elle forme la *phényléthylbenzylurée*, fondant à 81° :

$$C^6H^5NCO + C^6H^5CH^2NHC^2H^5 = CO\begin{cases} NHC^6H^5 \\ N\begin{cases} C^2H^5 \\ CH^2C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

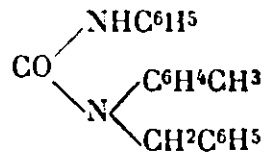
Au-dessus de 200°, il reste une petite quantité d'un liquide très alcalin, bouillant jusqu'à 300°.

On voit que dans ce cas, comme dans le précédent, l'aldimine $C^6H^5CH{=}N.C^2H^5$, a subi l'hydrogénation normale qui conduit à l'amine secondaire mixte ; c'est la réaction principale. Mais il se produit également une réaction secondaire due au dédoublement de l'imine à l'endroit de la double liaison, ce qui a pour effet, en présence d'hydrogène, de donner du toluène et de l'éthylamine, qui se détruit partiellement au contact du nickel, en fournissant de la diéthylamine, de la triéthylamine et de l'ammoniac.

La même amine secondaire a été obtenue également par hydrogénation de l'aldimine obtenue en condensant la benzylamine avec l'aldéhyde ordinaire. La formation de cette imine se fait avec un très grand dégagement de chaleur qui entraîne la production de produits de polymérisation très visqueux, de telle sorte que le rendement est faible. Néanmoins, l'hydrogénation de la petite quantité du produit obtenu, distillant entre 195°-200°, a conduit à la *benzyléthylamine*.

3° La condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'orthotoluidine, fournit la *benzylidène-orthotoluidine*, $C^6H^5CH{=}N.C^6H^4CH^3$, sous forme d'un liquide, bouillant à 305°-310°. Les vapeurs, entraînées sur le nickel chauffé à 220°-230°, par un fort courant d'hydrogène, conduisent à un liquide, d'où l'on peut isoler par fractionnement, une petite quantité de toluène et d'orthotoluidine, jusqu'à 200°. Puis, il distille jusqu'à 300°, un liquide contenant un peu de toluidine, et ne cristallisant pas, et enfin entre 300°-305°, on isole un produit qui se prend immédiatement en cristaux, fondant à 55°. Ils ont une réaction alcaline, fournissent un chlorhydrate, et leur

solution dans l'éther de pétrole, traitée par l'isocyanate de phényle, donne la *phényl-o-tolyl-benzyl-urée*.

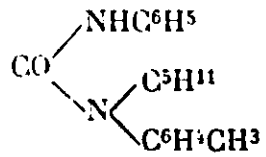



Ce sont de gros prismes hexagonaux, fondant à la température de 113°.

Comme dans les cas précédents, le produit normal de l'hydrogénation de l'imine, est la *benzylorthotolylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^4CH^3$.
(2) (1)

4° L'aldéhyde isovalérique, fournit avec l'aniline, l'imine $C^6H^5=CH.C^4H^9$, qui bout entre 230° 240°. Son hydrogénation effectuée sur du nickel, à 220°-230°, donne un liquide qui commence à bouillir à 90°; mais le point d'ébullition monte rapidement jusqu'à 200°, et en fractionnant le produit restant, on obtient une portion bouillant entre 200°-220°, fortement alcaline, mais contenant beaucoup d'aniline, puis une seconde, distillant entre 220°-235°, bien moins riche en aniline, et enfin entre 235°-240°, passe l'amine secondaire sensiblement pure, la *phénylisoamylamine*, $C^6H^5NHC^5H^{11}$.

Avec l'orthotoluidine, l'aldéhyde isovalérique, fournit à froid, l'aldimine $CH^3.C^6H^4N=CHC^4H^9$, bouillant entre 245°-250°, accompagnée d'une petite dose d'un produit de polymérisation qui peut être facilement séparé. Son hydrogénation effectuée sur le nickel à 220°-230°, ne fournit qu'un dégagement d'ammoniac insignifiant. On obtient un liquide limpide, qui soumis au fractionnement, laisse passer une très faible dose de toluidine, et entre 240°-245°, il distille un produit à réaction fortement basique, c'est l'*isoamyl-o-tolylamine*, $CH^3.C^6H^4NH.C^5H^{11}$, qui fournit avec l'isocyanate de phényle, des cristaux prismatiques, fondant à 70°, constituant la *phényl-o-tolyl-isoamylurée* :




5° L'aldéhyde isovalérique, se condense facilement avec l'éthylamine pure, pour donner l'isoamylélhylimine, $C^4H^9CH=N.C^2H^5$, bouillant à 125°. Son hydrogénation pratiquée sur le nickel à 190°-200°, fournit comme produit principal, l'*isoamyléthylamine*, $C^5H^{11}NHC^2H^5$, bouillant à 127°. Il se forme en même temps une

petite quantité d'éthylamines, provenant du dédoublement d'une certaine dose d'imine :

$$(CH^3)^2CH.CH^2CH{=}N.C^2H^5 + H^2 \rightarrow (CH^3)^2CH.CH^2CH^2NHC^2H^5$$
$$\rightarrow (CH^3)^2CH.CH^2CH^3 + C^2H^3NH^2$$

et l'éthylamine au contact du nickel a donné de la diéthyl et de la triéthylamine, qui passent à la distillation jusqu'à 80°.

Ces quelques exemples montrent qu'il est facile de transformer, par hydrogénation catalytique au contact du nickel divisé, les bases de Schiff, si aisées à obtenir, dans les amines secondaires mixtes. Le produit principal de la réaction est toujours la base aminée. Mais, il se forme en même temps, par suite du dédoublement d'une petite quantité de l'imine à l'endroit de la double liaison, des produits résultant de l'hydrogénation des résidus libérés. Je poursuis l'étude de l'hydrogénation des bases obtenues avec d'autres aldéhydes et amines.

## N° 40. — Sur l'acide fluorcinnamique ; par F. SWARTS.

(7.1.1919).

Je n'ai pu obtenir l'acide fluorcinnamique par la réaction de Perkin. Un premier essai effectué à 180° n'ayant pas donné de résultat satisfaisant, j'ai opéré à 100°. L'expérience a, en effet, démontré qu'à basse température, c'est le sel de sodium qui se condense de préférence avec l'aldéhyde benzoïque, tandis qu'à température élevée la condensation se fait avec production d'acide cinnamique. En opérant à 100° Plochl affirme avoir obtenu l'acide chlorocinnamique par ce procédé.

J'ai chauffé pendant 160 heures au reflux 22 gr. de fluoracétate de sodium sec, 40 gr. d'aldéhyde benzoïque et 60 gr. d'anhydride acétique.

L'appareil était muni d'une fermeture au mercure, empêchant toute rentrée d'air.

L'extraction du produit de condensation s'est faite par le procédé usuel.

J'ai observé une résinification importante, provoquée probablement par l'action du fluorure de silicium sur l'aldéhyde benzoïque ; le ballon avait, en effet, subi une attaque assez énergique.

Après avoir dissous l'acide brut dans le carbonate de sodium et l'avoir reprécipité par HCl, je l'ai dissous dans l'éther et j'ai soumis cette solution à une série de précipitations fractionnées par l'éther de pétrole. Je n'ai pu isoler ainsi que l'acide cinnamique, avec un rendement d'ailleurs assez médiocre.

La petite quantité de fluoracétate de sodium dont je disposais ne m'a pas permis de multiplier les essais, pas plus que de rechercher le mécanisme de la formation d'acide fluorhydrique. Je n'ai résumé les résultats obtenus que pour démontrer que la méthode de Perkin, au moins dans les conditions d'application habituelles, ne convient pas à l'obtention de l'acide α-fluorcinnamique.

J'ai été plus heureux en provoquant la condensation du fluoracétate de méthyle et de l'aldéhyde benzoïque à l'intervention du sodium.

Ne disposant pas de quantités notables de fluoracétate de méthyle, je n'ai pu mettre en œuvre les excès importants d'éther qui sont avantageux pour réaliser les rendements les meilleurs.

A une mol.-gr. de fluoracétate de méthyle, absolument sec, j'ai ajouté 0.25 mol.-gr. de sodium en fil. Le ballon étant placé dans un mélange réfrigérant, j'ai introduit goutte à goutte 0.25 mol.-gr. d'aldéhyde benzoïque fraîchement rectifiée.

Au début, la température tend à s'élever, mais en réglant convenablement le débit d'aldéhyde, on maintient aisément la température au-dessous de 0°. Il faut avoir soin d'agiter d'une manière continue, précaution indispensable pour éviter des élévations de température locales très sensibles. Pour les quantités mises en œuvre, l'introduction de l'aldéhyde demande environ 1 h. 1/2.

Le contenu du ballon se colore légèrement en brun ; il se prend en une masse très épaisse vers la fin de l'opération ; pour le fluidifier, rendre ainsi l'agitation possible et permettre aux derniers fragments de sodium d'entrer en réaction, il est avantageux d'ajouter à ce moment un peu d'éther absolu.

La réaction terminée, je maintiens dans la glace pendant quelques heures, puis j'ajoute une quantité d'acide acétique légèrement inférieure à celle que comporte le poids de sodium mis en œuvre, enfin un volume d eau égal à deux fois le volume de liquide. La solution aqueuse est décantée et agitée avec de l'éther pour en extraire le fluoracétate de méthyle passé en solution.

Comme elle renferme une petite quantité de fluorcinnamate de sodium, on l'acidifie ensuite par HCl et l'on extrait l'acide fluorcinnamique par l'éther.

Il n'est pas avantageux de traiter le produit brut de la réaction par un excès d'acide acétique ; dans ces conditions l'acide fluorcinnamique déplacé se dissout dans le mélange de fluoracétate et de fluorcinnamate de méthyle et il faut l'en extraire par une solution alcaline, sa séparation par distillation étant difficile, sinon impossible.

La solution aqueuse renferme aussi des ions de fluor, l'angle fluoré de l'éther fluor-acétique n'échappe donc pas complètement à l'action du sodium. Cette réaction secondaire est peu importante lorsqu'on a soin d'opérer à basse température, mais elle devient une cause de diminution sensible dans le rendement lorsque la température à laquelle on opère s'élève au-dessus de 0°.

Pour en fixer l'importance, j'ai dosé le fluor ionisable dans la solution aqueuse.

Dans une opération effectuée avec 88 gr. de fluoracétate de méthyle (1.07 mol.-gr.), 30 gr. (0.28 mol.-gr.) d'aldéhyde benzoïque et 6gr,1 (0.26 mol.-gr.) de sodium, j'ai trouvé dans la solution aqueuse 0gr,4389 de fluor à l'état d'ion, soit 0.023 m.-gr. Dans une seconde opération, dans laquelle j'avais mis en œuvre 0.3 mol.-gr. de sodium, j'ai obtenu 0.024 ions grammes de fluor. Par conséquent moins de 10 0/0 du sodium passent à l'état de fluorure. Dans une troisième opération, dans laquelle la température s'était élevée à 20°, la quantité de fluorure de sodium n'a pu être dosée, mais elle était beaucoup plus importante, comme le décela l'attaque rapide de l'entonnoir à robinet dans lequel j'effectuai l'extraction par l'éther après addition d'acide acétique.

Le liquide éthéré séparé de la solution aqueuse est, après dessiccation sur $CaCl^2$, distillé au bain d'huile, dont la température est portée progressivement jusque 200°. J'ai récupéré ainsi le fluoracétate de méthyle inaltéré. Il est désavantageux de poursuivre la séparation par distillation sous la pression atmosphérique à des températures plus élevées, car il se fait une décomposition partielle, avec dégagement de fluorure de silicium.

J'ai achevé la rectification sous pression réduite. Sous 20 mm. de pression, après distillation d'une fraction peu importante passant au-dessous de 140° et qui est essentiellement formée d'aldéhyde benzoïque (comme le prouve sa solubilité dans le sulfite acide de sodium), le thermomètre se fixe vers 140° et il distille entre 140 et 150° un liquide visqueux, très réfringent. Puis le thermomètre s'élève progressivement à 180° et entre 180 et 190°, on recueille un second produit, qui rectifié sous 4 mm. de pression, bout de 150 à 155°. Il reste un résidu amorphe peu abondant.

La fraction bouillant de 140 à 150° constitue le produit prépondérant : aux dépens de 30 gr. d'aldéhyde benzoïque, j'en ai obtenu 24 gr. Il peut être rectifié sous la pression atmosphérique sans décomposition sensible et bout entre 249 et 254° sous 741 mm. Il est constitué de fluorcinnamate de méthyle presque pur. J'en ai achevé la purification par cristallisation.

Maintenu à une température voisine de zéro pendant quelques heures, le fluorcinnamate de méthyle cristallise lentement en gros cristaux très réfringents, mais la grande viscosité du liquide rend un essorage convenable fort difficile et de ce fait la purification par cette méthode est fort onéreuse.

J'ai mieux réussi par cristallisation au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, à basse température. Le fluorcinnamate de méthyle est dissous dans son poids d'éther, j'ajoute ensuite 2 fois le poids d'éther de pétrole et refroidis à — 50°. Par amorçage il se fait, lentement, une très belle cristallisation. Après une heure, je siphone les eaux mères et lave avec de l'éther de pétrole refroidi à —50°. Le dissolvant est ensuite éliminé par évaporation dans un courant d'air sec.

Après une première cristallisation il n'est plus nécessaire de refroidir aussi énergiquement pour poursuivre la purification. Les cristaux sont dissous à la température ordinaire dans 3 fois leur poids d'éther de pétrole; on refroidit ensuite à — 15° ; 88 0/0 du produit cristallisent. On lave à l'éther de pétrole à — 20° et l'on sèche dans un courant d'air.

Il n'est pas avantageux d'opérer de même pour la première cristallisation. Si l'on refroidit une solution de fluorcinnamate de méthyle impur dans l'éther de pétrole, il se sépare une phase liquide qui, à très basse température, se prend en un bloc cristallin. Aussi, est-il nécessaire, pour éviter la séparation du fluorcinnamate sous forme liquide, d'employer l'éther sulfurique comme dissolvant adjuvant, les impuretés qui abaissent le point de solidification du fluorcinnamate, très solubles dans l'éther, sont retenues dans le dissolvant. Mais l'adjonction d'éther exige une température beaucoup plus basse pour amener la cristallisation.

Le produit ainsi obtenu fond dans le tube capillaire à + 24°,9.

Pour réaliser un échantillon tout à fait pur et exempt d'éther de pétrole, j'ai terminé la purification par distillation dans le vide sous 23 mm. de pression, le fluorcinnamate de méthyle bout à la température constante de 138° (température du bain : 170°).

Le produit ainsi obtenu est absolument incolore; il se solidifie en gros cristaux, fusibles à 25° (dans le tube capillaire).

*Analyse.* — 0gr,1932 de substance ont donné 0gr,0934 $H^2O$, soit 5.36 0/0 H, et 0gr,4708 $CO^2$, soit 66.47 0/0 C. 1gr,8222 de substance ont donné 0gr,4028 $CuFl^2$, soit 10.53 0/0 Fl. — Calculé pour $C^{10}H^8O^2Fl$ : H 0/0, 5.05 ; C, 66.63 ; Fl, 10.57 — Trouvé : H 0/0, 5.36 ; C, 66.47 ; Fl, 10.53.

Le fluorcinnamate de méthyle est légèrement soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et l'éther. Il se dissout

abondamment dans le sulfure de carbone à la température ordinaire, à —40° sa solubilité dans ce dissolvant devient minime.

Fondu, c'est un liquide visqueux, très réfringent, se maintenant très aisément en surfusion; sa densité à 54,2° est de 1.17258. Il bout à 253° sous la pression normale, mais est déjà très volatil à 100°. Son odeur rappelle complètement celle du fluorcinnamate de méthyle.

Il se laisse très aisément saponifier par les bases, en solution aqueuse. En chauffant doucement au bain-marie 11gr,7 de fluorcinnamate de méthyle avec un léger excès (35 cc. au lieu de 32 cc.) de potasse 2 fois normale, j'ai obtenu une saponification complète après 1/2 heure; la solution s'emplit d'un magma cristallin. En complétant le volume à 100 cc. et en chauffant, j'ai obtenu une dissolution totale du sel. Par refroidissement jusqu'à 18°, il cristallisa 9gr,2 de fluorcinnamate de potassium, lequel a été recristallisé de l'alcool à 80° bouillant, dans lequel il est soluble à 2 0/0; par refroidissement il se sépara en paillettes cristallines blanches, d'un bel éclat soyeux.

*Analyse.* — 0gr,1719 de substance ont fourni 0gr,0731 $K^2SO^4$, soit 19.07 0/0 K. — Calculé pour $(C^9H^8O^2Fl)K$ : 19.17 0/0.

La saponification par les bases en solution aqueuse ne s'accompagne pas de réactions secondaires, notamment de production de fluorstyrolène par soustraction de $CO^2$, comme le prouve un essai de saponification par la baryte, effectué sur 5gr,59 (0.0309 mol.-gr.), à l'aide de 0.0338 mol.-gr. de baryte 0.278 normale.

J'ai chauffé au bain-marie pendant 8 heures, dans un ballon muni d'une soupape de Bunsen. Peu à peu le sel de baryum, très peu soluble dans l'eau, précipita à l'état cristallin. L'éther disparut complètement.

Le sel de baryum fut filtré et lavé; la solution découlante fut titrée; 0.03025 mol.-gr. de baryte avaient disparu, soit à 2 0/0 par défaut, la quantité équivalente à l'éther mis en œuvre.

Comme vérification le sel de baryum fut introduit dans un appareil de Rose et traité par HCl; l'appareil ne subit pas de perte de poids.

*Acide fluorcinnamique.* — J'ai obtenu cet acide en décomposant son sel de potassium par l'acide chlorhydrique étendu. Il précipite en aiguilles cristallines blanches, solubles dans 110 fois leur poids d'eau bouillante. Par refroidissement de sa solution aqueuse l'acide fluorcinnamique se sépare en longues aiguilles, atteignant plusieurs centimètres de longueur. Ce sont de longs prismes monocliniques, l'angle des axes est de 37°,30.

A 16° un litre d'eau en dissout 0gr,76. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans le benzène. Il se dissout facilement dans le chloroforme bouillant et en cristallise abondamment par refroidissement. Il est très peu soluble dans la ligroïne (P. E. 80-100°) et presque insoluble dans l'éther de pétrole.

Son point de fusion est de 157°,6 (corr.); il bout à 290° sous la pression atmosphérique; sous 40 mm. de pression il se volatilise rapidement à 160° et peut être aisément sublimé.

Son *sel de potassium* est soluble à 4.5 0/0 dans l'eau à 16°, beaucoup plus dans l'eau bouillante. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu, mais se dissout aisément dans l'alcool aqueux.

Le *sel de calcium* précipite à l'état cristallin par addition de $CaCl^2$ à une solution de fluorcinnamate de potassium; il est presque complètement insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* précipite en prismes solubles dans environ 500 fois leur poids d'eau bouillante.

Le *fluorcinnamate d'argent* est également un précipité cristallin, se dissolvant dans une grande quantité d'eau bouillante; examiné au microscope il se présente en groupements arborescents très caractéristiques.

L'acide fluorcinnamique se comporte d'une façon intéressante vis-à-vis de l'ion ferrique.

Lorsqu'à une solution de fluorcinnamate de potassium on ajoute une solution de $FeCl^3$, il se fait un précipité floconneux très volumineux, ressemblant à s'y méprendre à du trisulfure d'antimoine, mais qui ne sédimente que lentement. Ce précipité est extrêmement soluble dans l'éther (il suffit d'agiter le liquide aqueux avec le quart de son volume d'éther pour enlever complètement le composé ferrique); la solution éthérée est d'un rouge orangé. Par évaporation de l'éther humide elle laisse un résidu amorphe, transparent qui ne se dissout plus qu'incomplètement dans l'éther.

Si l'on y ajoute du toluène, il ne se fait pas de précipitation, mais la solution abandonnée en vase ouvert perd de l'éther, il s'en sépare un résidu orangé, amorphe, tandis que le liquide se décolore presque complètement.

Si l'on décante le toluène et qu'on évapore, on obtient un résidu cristallin d'acide fluorcinnamique.

Le dépôt amorphe, lavé plusieurs fois au toluène, a fourni à l'analyse le résultat suivant:

0gr,1266 de substance ont donné 0gr,0228 $Fe^2O^3$ soit 12.60 0/0 de fer.

En ajoutant à une solution aqueuse saturée d'acide fluorcinna-

mique une solution de chlorure ferrique, j'ai obtenu un précipité analogue qui filtré après plusieurs jours de sédimentation, puis lavé à l'eau et séché a été repris par l'éther, dans lequel il se dissout intégralement d'évaporation de la solution éthérée laisse un résidu amorphe transparent, renfermant 12.62 0/0 de fer.

0gr,1226 de substance ont donné 0gr,0221 $Fe^2O^3$ soit 12.62 0/0 de fer.

Ce dérivé ferrique est donc identique à celui que j'ai obtenu en extrayant successivement par l'éther et le toluène le produit obtenu aux dépens d'un fluorcinnamate et d'un sel ferrique.

Il ne renferme pas de chlore ; il se laisse attaquer lentement par HCl concentré, avec séparation d'acide fluorcinnamique.

Sa genèse, ses propriétés et sa teneur en fer lui assignent la formule :

$$\left[\begin{matrix} Fe^3(C^9H^6FlO^2)^6 \\ (OH)^2 \end{matrix}\right] C^9H^6FlO^2$$

qui renfermerait 12.56 0/0 de fer.

Il existe certainement toute une série de complexes ferrifluorcinnamiques dont je n'ai pu faire l'étude.

Cependant, en faisant agir sur 2gr,45 de fluorcinnamate de potassium (0.012 mol.-gr.) dissous dans 100 cc. d'eau, 0065 mol.-gr. de $FeCl^3$ et en essorant immédiatement le précipité obtenu, j'ai obtenu par dessiccation à 110° un produit d'apparence amorphe qui ne se dissout plus intégralement dans l'éther, même par extractions prolongées. La solution éthérée, filtrée, peut être concentrée jusqu'à tenir 40 0/0 de dérivé ferrique sans se troubler. Par addition d'éther de pétrole on obtient uue masse gommeuse, soluble dans le chloroforme. L'évaporation de la solution chloroformique laisse un résidu qui après pulvérisation est d'un jaune orangé plus clair que le produit primitif.

Un dosage de fer a donné le résultat suivant :

0gr,2942 ont fourni 0gr,055 $Fe^2O^3$, soit 13.30 0/0 Fe.

Teneur en fer qui correspond à la lormule :

$$\left[ O \begin{cases} Fe^3(C^9H^6FlO^2)^6 \\ (OH) \\ Fe^3(C^9H^6FlO^2)^5 \\ (OH)^2 \end{cases} \right] (C^9H^7FlO^2)^2$$

Sous l'influence du traitement subi, il y a donc hydrolyse dans l'ion complexe, ce que confirme d'ailleurs l'évaporation du mélange d'éther et d'éther de pétrole : on obtient une cristallisation d'acide fluorcinnamique.

L'acide fluorcinnamique s'unit aisément à deux atomes de brome. J'ai effectué la réaction en solution chloroformique.

2gr.52 d'acide ont été mis en suspension dans 20 cc. de $CHCl^3$, j'ai ajouté peu à peu la quantité calculée de brome en solution chloroformique à 1 0/0.

La fixation du brome se fait assez lentement à la lumière diffuse, très rapidement sous insolution; en opérant à la lumière diffuse, mais en exposant de temps à autre au soleil, j'ai pu achever la bromuration en une demi-heure. L'acide fluorcinnamique se dissout à mesure que la réaction progresse; l'élévation do température est négligeable et dans les conditions opératoires indiquées, il ne se dégage pas d'acide bromhydrique.

Après achèvement de la réaction, j'ai laissé reposer pendant 36 heures; il se sépare des cristaux prismatiques incolores, très réfringents, fusibles à 161°,8.

La solution chloroformique décantée fournit par évaporation une assez abondante cristallisation de prismes identiques.

En soumettant les produits de dernière cristallisation à une série de cristallisations du benzène et de précipitations fractionnées par l'éther de pétrole, dans lequel l'acido dibromfluorhydrocinnamique est presque complètement insoluble, je n'ai pu isoler qu'un seul produit, fondant de 161°,5 à 161°,8. Les résidus des dernières eaux mères réunis ne pesaient que 0gr,02; recristallisés d'un mélange de benzène et de ligroïne bouillant, ils ont encore donné des cristaux ayant même forme que l'acide obtenu de premier jet et fondant à 161°,5.

Il ressort de là, que dans les conditions expérimentales que j'ai adoptées, l'addition du brome à l'acide fluorcinnamique ne donne naissance qu'à un seul acide dibromhydrofluorcinnamique, contrairement à ce qui s'observe pour l'acide cinnamique lui-même :

*Analyse.* — 0gr,2956 de subst. ont donné 0.3411 AgBr soit 45.09 0/0 Br. — Calculé pour $C^9H^7Br^2FlO^2$ : 49.04 0/0: 0gr,3432 d'acide neutralisent 106cc,1 $Ba(OH)^1$ $n/100$. — Calculé pour $C^9H^7Br^2O^2Fl$ : 105.4.

L'acide dibromfluorhydrocinnamique est assez aisément soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse se trouble par ébullition prolongée et l'on perçoit nettement l'odeur d'un styrolène halogéné. Je n'ai pas disposé d'une quantité suffisante de produit pour identifier les produits de décomposition.

En évaporant dans le vide sec, à la température ordinaire, une solution d'acide dibromfluorhydrocinnamique exactement neutralisée par la baryte, j'ai obtenu de petits cristaux brillants de dibromfluorhydrocinnamate de baryum. La solution reste limpide

jusqu'à la fin de l'opération. A froid il n'y a donc pas de décomposition du sel ; il n'en est plus de même lorsqu'on porte la solution à l'ébullition ; elle se trouble rapidement, il y apparaît des ions Br et il se dégage de l'anhydride carbonique.

En présence d'ions d'argent il se fait une décomposition similaire à froid : une dissolution de dibromfluorhydrocinnamate de baryum, additionnée de nitrate d'argent fournit, après quelques heures, un précipité de bromure d'argent.

J'ai obtenu l'éther méthylique de l'acide dibromfluorhydrocinnamique soit par éthérification, soit par fixation de deux atomes de brome sur le fluorcinnamate de méthyle. L'éthérification a été réalisée en chauffant au reflux pendant 6 heures l'acide dissous dans 10 fois son poids d'alcool méthylique additionné de 5 0/0 de $H^2SO^4$. La majeure partie de l'alcool méthylique fut ensuite distillée au bain-marie, le résidu, après refroidissement, précipité par l'eau glacée et après neutralisation incomplète par $Na^2CO^3$, extrait par l'éther. Il importe d'éviter un excès de carbonate de sodium.

La fixation du brome sur le fluorcinnamate de méthyle en solution chloroformique est beaucoup plus lente que sur l'acide fluorcinnamique lui-même; par temps sombre elle exige plus de 10 jours.

Le dibromfluorhydrocinnamate de méthyle est solide, cristallin, très soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène. On obtient de superbes cristaux rhombiques en ajoutant de l'éther de pétrole à la solution benzénique. Ces cristaux fondent à 120° (corr.).

*Analyse.* — 0gr,3761 de subst. ont donné 0gr,4145 $AgNO^3$, soit 46.94 0/0 Br. — Calculé pour $C^{10}H^9O^2Br^2Fl$ : 47.02 0/0.

Réduit par le zinc en présence d'alcool méthylique cet éther régénère du fluorcinnamate de méthyle fondant à + 25°.

Le fait que le produit d'addition du brome au fluorcinnamate de méthyle, réduit par le zinc, régénère ce même éther fluorcinnamique démontre que ce dernier est un dérivé de l'acide cinnamique et non de l'acide allocinnamique.

On sait, en effet, que les bromures des éthers cinnamique et allocinnamique, réduits par le zinc, engendrent tous deux de l'éther cinnamique.

*La détermination de conductivité* conduisent à la même conclusion. En voici les résultats :

| Dilution | $\mu$ |
|---|---|
| 256 | 187.4 |
| 512 | 229.3 |
| 1024 | 271.5 |
| ∞ | 370.5 (ex conductibilité du sel de sodium) |

De ces données expérimentales se déduisent les valeurs de $\alpha$ (coefficient de dissociation) et de K suivantes :

| Dilution. | 100 $\alpha$ | K. |
|---|---|---|
| 256 | 50.5 | $2.01 \times 10^{-3}$ |
| 512 | 61.9 | $1.87 \times 10^{-3}$ |
| 1024 | 73.3 | $1.97 \times 10^{-3}$ |
| | Moyenne..... | $1.98 \times 10^{-3}$ |

La constante de dissociation des deux acides $\alpha$-bromocinnamiques est de $14.4 \times 10^{-3}$ pour l'acide allo, de $0.93 \times 10^{-3}$ pour l'acide trans, d'après Ostwald (1) : Scholler donne pour constante de dissociation du premier $10 \times 10^{-3}$ (2).

J'ai montré à maintes reprises que les acides fluorés sont plus ionisés que les acides bromés ; l'acide fluorcinnamique que j'ai obtenu ne peut donc appartenir au type allo, car sa constante d'ionisation devrait être supérieure à $10 \times 10^{-3}$.

La constante d'ionisation de l'acide $\alpha$-fluorcinnamique est 50.8 fois supérieure à celle de l'acide cinnamique; la variation de la constante due à la substitution fluorée est moindre que dans l'acide acétique (3) pour lequel le rapport des deux constantes est de 117.

Cette dépression est due au voisinage immédiat du groupement négatif $C^6H^5$, mais surtout à l'existence de la liaison éthylénique.

Par contre dans les acides cinnamiques substitués la différence entre les fonctions acidifiantes du fluor et du brome est plus grande que dans les acides acétiques substitués. Le rapport des constantes d'ionisation des acides fluor et bromacétique est de 1.56 ; il s'élève à 1.90 pour les acides fluor et bromcinnamique.

J'ai également établi la conductivité de l'acide dibromfluorhydrocinnamique $C^6H^5$-CHBr-CBrFl.$CO^2H$. Le résultat des mesures est donné ci-dessous :

| Dilution. | $\mu$ | 100 $\alpha$ |
|---|---|---|
| 63.45 | 347.7 | 93.9 |
| 126. 9 | 356.3 | 96.3 |
| 253. 8 | 359.8 | 97.2 |
| 507. 6 | 362.7 | 98.1 |
| $\infty$ | 370 | (ex conductibilité du sel de sodium) |

(1) Dans les tables de Landolt l'acide ayant la constante de dissociation électrolytique la moins élevée est désigné comme acide $\beta$-bromcinnamique, mais comme Ostwald dit expressément que les deux acides bromocinnamiques qu'il a étudiés ont été obtenus par l'action de la potasse sur l'acide $\alpha.\beta$-dibromophénylpropionique, il s'agit évidemment des deux stéréoisomères de l'acide $\alpha$.

(2) Schuller, *Zeitsch. f. phys. Ch.*, t. **25**, p. 497.

(3) V. Swarts. Sur l'acide fluoracétique.

A des dilutions très voisines les acides bromfluoracétique et dibromfluoracétique ont les coefficients d'ionisation suivantes :

| V | $CHBrFCO^2H$ | $CBr^2Fl.CO^2H$ |
|---|---|---|
| | 100 α | 100 α |
| 64 | 82.3 | 96.4 |
| 128 | 89.3 | 97.4 |
| 256 | 96.7 | 98.9 |

L'acide dibromfluorphénylpropionique est sensiblement plus fort que l'acide bromfluoracétique, mais il est moins ionisé que l'acide dibromfluoracétique. Le groupement $C^6H^5$-CHBr- a donc une action acidifiante moindre qu'un atome de brome.

Je n'ai pu poursuivre l'étude du second produit de la réaction du fluoracétate de méthyle sur l'aldéhyde benzoïque sodée, ayant été brutalement expulsé de mon laboratoire pendant l'élaboration de ce travail. J'ai dû tout abandonner; or, un travail interrompu dans ces conditions est un travail perdu. Je ne pourrai reprendre ces recherches avant un temps assez long, mon laboratoire ayant été complètement désorganisé par mes remplaçants temporaires, les sieurs Valeton et Wittsenburg, qui acceptèrent l'infâme mission eux, sujets hollandais, de se substituer sous la protection des baïonnettes allemandes au professeur chassé pour avoir refusé de se plier aux exigences de l'ennemi.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Gand.)

## N° 41. — Sur le dosage de l'azote et de l'ammoniaque à l'état de $NH^4Cl$; par M. A. VILLIERS.

(11.5.1919).

M. Auger, après avoir rappelé les observations faites antérieurement sur la volatilité de $NH^4Cl$, a donné les résultats de nouveaux essais relatifs à cette volatilité, et a montré en même temps que les pertes dépendent de la forme des vases, qu'elles sont très notables dans des vases à parois peu élevées, et deviennent au contraire très faibles dans des fioles coniques (*Bull. Soc. Chim.*, 1918, [4], t. 23, p. 467). Il a donné l'explication de cette différence: Nos essais avaient été faits dans des fioles coniques à goulot étroit, avec lesquels les pertes par volatilisation sont du même ordre que les erreurs de pesées; aussi ai-je à tort contesté cette volatilité. Les résultats si probants de M. Auger m'ont fait voir combien je m'étais trompé. Voici encore quelques résultats qui démontrent

une fois de plus combien la forme des vases employés pour l'évaporation peut influer sur les pertes de $NH^4Cl$.

Un demi-gramme de $NH^4Cl$ pur a été chauffé dans une étuve à 85°; puis à 105° dans un vase à extrait (68 mm. d. — 24 mm. h.) et dans une fiole conique à étroite ouverture d'environ 150 cc. (66 mm. et 20 mm. d. — 90 mm. h. — hauteur du goulot 25 mm.) :

| | Perte totale | |
|---|---|---|
| | vase à extrait. | fiole conique. |
| | gr | gr |
| Après 18 heures à 85° | 0,0145 | 0,0008 |
| + 1 jour id | 0,028 | 0,0008 |
| + 5 jours id | 0,0795 | 0,0008 |
| Après 4 jours à 105° | 0,2465 | 0,0018 |
| + 4 jours id | 0,342 | 0,0028 |

On voit que dans le vase à extrait, la perte déjà très notable à 85° est devenue très rapide à 105°, puis a diminué en même temps que le poids du résidu ; elle représentait à la fin la plus grande partie du sel primitif. Dans la fiole conique, au contraire, le sel après avoir perdu près d'un milligramme, ce qui doit évidemment être attribué à un peu d'eau d'interposition, a conservé le même poids après une semaine à 85° et n'a perdu qu'un quart de milligramme par 24 heures à 105°. Il est à remarquer cependant qu'il s'est bien en partie volatilisé ou dissocié dans le vase conique, mais s'est reconstitué sur les parois, car il s'est formé un sublimé cristallin très apparent sur les parois inclinées du vase conique, s'arrêtant à peu de distance du goulot.

Dans des vases à précipité de forme haute et de petit diamètre, on constate une perte beaucoup plus faible que dans les vases à extrait, mais qui cependant n'est pas négligeable et qui peut atteindre et dépasser un milligramme à 105° dans les conditions de durée de la dessiccation.

On voit qu'en opérant dans une fiole conique de dimensions semblables à celles données plus haut, le dosage de l'ammoniaque et de l'azote à l'état de $NH^4Cl$ peut être fait sans erreur appréciable, puisque, même à 105°, la perte éprouvée en 24 heures, temps beaucoup plus considérable que celui qui est nécessaire pour achever la dessiccation après l'évaporation de l'eau, n'est que d'un quart de milligramme, c'est-à-dire du même ordre que les erreurs de pesée des balances généralement employées dans les laboratoires et correspondant, dans le cas d'un dosage d'azote, à $0^{gr},000065$.

Il est vrai que, pendant l'évaporation d'une solution aqueuse neutre de chlorhydrate d'ammoniaque, il se produit une légère perte due à la dissociation du sel; cette perte est très faible et ne dépasse pas un demi-milligramme lorsqu'on évapore 50 cc. de solution aqueuse contenant des poids de 0,004 et 0,400 de $NH^4Cl$ dans la flole conique dans une étuve à 105°, mais elle ne se produit plus si la solution renferme le moindre excès d'acide chlorhydrique.

On peut donc, en se fondant sur les observations faites par M. Auger opérer très exactement le dosage en évaporant à 100° et même à 105°, ce qui est beaucoup plus rapide, les solutions acides dans une flole conique à étroite ouverture et à goulot, et continuant à chauffer le résidu jusqu'à poids constant; cette dessiccation du résidu est toujours terminée après 5 heures à 105° et si on la prolonge même pendant 24 heures, il n'en résultera, comme je l'ai dit plus haut, qu'une perte négligeable et même insensible avec des balances de précision ordinaire. On peut, d'autre part, abréger la durée de l'évaporation du dissolvant en évaporant les solutions chlorhydriques au bain-marie dans des capsules, ce qui peut être fait sans aucune perte grâce à l'excès d'acide chlorhydrique. Quand l'évaporation est presque terminée et qu'il ne se dégage plus que très peu d'acide chlorhydrique, on reprend par un peu d'eau et l'on décante dans la flole conique, puis on évapore de nouveau à l'étuve. Cette manière d'opérer, en ne laissant qu'une trace de HCl a l'avantage d'éviter une attaque trop rapide de l'étuve par cet acide.

On voit que les pertes de poids que peut éprouver le sel ammoniac par volatilisation ou par dissociation n'empêchent pas le dosage exact de l'azote ou de l'ammoniaque, ce qui eût été regrettable, car ce dosage est beaucoup plus précis que le dosage acidimétrique, et, surtout, il permet de contrôler les résultats des dosages de l'azote à l'état d'ammoniaque par la comparaison des nombres obtenus d'après le poids du sel ammoniac et le dosage de Cl dans ce dernier, nombres qui doivent être identiques, s'il ne s'est pas formé d'amines.

Je ferai remarquer enfin que les constatations faites par M. Auger sur le sel ammoniac relatives à l'influence de la forme des vases à évaporation pourront trouver leur application, non seulement pour le dosage de ce sel, mais aussi pour celui de certains corps peu volatils, mais dont cependant la pression de vapeur, quoique faible, n'est pas nulle à la température à laquelle on opère l'évaporation du dissolvant.

## N° 42. — Dosage du nickel dans les ferro-nickels et les aciers; par MM. Paul NICOLARDOT et Georges GOURMAIN.

(7.4.1919).

Le dosage du nickel dans les aciers a été étudié par un grand nombre de chimistes et parmi les recherches les plus importantes, il convient de citer celles de MM. Ducru, Grossmann, von Knorre et Vortmann.

Les premiers dosages rapides et exacts de ce métal ont été exécutés par électrolyse; un certain nombre d'auteurs ont indiqué d'une manière indépendante et presque en même temps, que des traces d'acide chromique étaient un obstacle à la formation du dépôt du nickel.

Après sont apparus des réactifs spécifiques du nickel, la dicyandiamidine proposée par Grossmann et la diméthylglyoxime par Tschugaeff. En réalité, le réactif de Grossmann n'est pas spécifique du nickel, il précipite également le cuivre dans les mêmes conditions. La diméthylglyoxime qui permet de séparer intégralement le nickel du cobalt est vraiment le réactif spécifique du nickel. (1).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'exécuter des analyses comparatives d'aciers au nickel ou de ferro-nickels avec ces trois méthodes afin de pouvoir choisir entre elles la plus rapide ou la plus précise et connaître la grandeur des écarts qui peuvent se produire, suivant que l'on adopte une de ces trois méthodes de préférence à d'autres.

Nous rappellerons rapidement le principe de chaque méthode, les précautions à observer pour obtenir le dosage le plus exact et les critiques qu'on peut leur adresser.

### 1° *Par électrolyse.*

*Principe.* — L'acier ou le ferro-nickel traité par de l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique en quantité suffisante pour peroxyder le fer, est, après attaque complète, additionné de quelques gouttes d'alcool, puis évaporé à sec jusqu'à apparition de fumées blanches: l'acide chromique est ainsi réduit et l'acide nitri-

(1) Il est à noter toutefois que la diméthylglyoxime précipite aussi le palladium, mais en milieu acide, ce qui ne présente aucun inconvénient dans le cas des aciers, à moins que certains minerais ou alliages renfermant du nickel n'aient été attaqués dans des creusets en or-palladium dont l'emploi tend à se répandre.

que complètement chassé. Le résidu de cette évaporation est repris par l'eau à chaud et traité par l'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde de fer.

L'électrolyse est faite en présence du précipité. Les quantités de nickel et cobalt qui sont entraînées par le sesquioxyde de fer se déposent à la cathode presque intégralement, surtout si on a soin d'électrolyser à chaud (4 volts, 1,5 ampère).

*Précautions à observer.* — Mais avec le nickel et le cobalt se déposent également du fer, du manganèse et, s'il y en a, du cuivre. Il est donc nécessaire de procéder à une seconde électrolyse en milieu ammoniacal (après dissolution du dépôt dans HCl et évaporation en présence de $SO^4H^2$) pour séparer le nickel et le cobalt du fer et du manganèse entraînés. Cette seconde séparation n'est pas toujours complète. Il faut enfin électrolyser en milieu azotique sous 2 volts et en inversant le courant; le nickel et le cobalt passent en solution, le cuivre se dépose au nouveau pôle négatif, on en déduit le poids du poids précédent.

*Critiques.* — Ces diverses opérations sont longues, d'autre part, le sesquioxyde de fer retient presque toujours un peu de nickel ou de cobalt, qu'il est difficile d'enlever, et dont la proportion variable semble être fonction de la quantité de sesquioxyde précipitée :

| | Électrolyse | | | |
|---|---|---|---|---|
| | à chaud. | | à froid. | |
| | gr | gr | gr | gr |
| Prise d'essai (ferro-nickel à 23 0/0 Ni). | 1,005 | 0,723 | 0,503 | 0,5095 |
| Nickel restant dans le sesquioxyde et non déposé, en milligr..... | 8,4 | 2,4 | 0 | 1,0 |

Il sera bon de n'opérer que sur une prise de 0gr,500 pour un ferro-nickel à 20-25 0/0.

La quantité de fer (avec des traces de manganèse) déposée avec le nickel était respectivement :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| En milligr..... | 10 | 9 | 8 | 7 |

A la seconde séparation, on retrouve 1 mg. de fer, déposé avec le nickel, on s'en aperçoit quand on traite par l'ammoniaque la liqueur provenant de la troisième électrolyse pour doser le cuivre.

Enfin le platine, provenant de l'attaque de l'anode, se dépose en partie sur la cathode, il convient par suite de peser la cathode avec son dépôt, puis, la cathode débarrassée de son dépôt, pour avoir le poids exact de ce dernier.

En résumé, dans cette méthode qui est longue, on peut laisser du nickel dans le précipité de sesquioxyde de fer et compter comme nickel un peu de fer ou de manganèse déposés. Le cobalt est toujours compté comme nickel.

### 2° *Dosage par le sulfate de dicyandiamidine.*

*Principe.* — Si à une solution ammoniacale de nickel on ajoute une solution de sulfate de dicyandiamidine :

$$NH{=}C\begin{cases} NH^2 \\ NH\text{-}CO\text{-}NH^2 \end{cases} = \text{dicyandiamidine}$$

puis un excès de soude, on obtient au bout de quelques heures de repos un précipité jaune, qui contient tout le nickel.

Le précipité formé correspond à la formule :

$$Ni(C^2H^5N^4O)^2H^2O$$

par dessiccation à 140°, on obtient : $Ni(C^2H^5N^4O)^2$. Le coefficient pour le nickel est de 0,225.

*Précautions à observer.* — On attaque 1 gr. de ferro-nickel par les acides sulfurique et nitrique ou par l'eau régale faible jusqu'à dissolution. Après avoir étendu à volume connu, on prélève une partie aliquote à laquelle on ajoute 6 à 8 gr. d'acide tartrique, on la rend ensuite fortement ammoniacale. Le fer ne doit pas précipiter. On ajoute ensuite le réactif à l'état solide (six fois environ le poids de la quantité de nickel supposée) ; il se dissout en chauffant.

Après refroidissement, on ajoute un excès de soude jusqu'à changement de teinte : la solution se colore alors en jaune.

En agitant, il se produit un trouble qui s'accentue ; on laisse reposer toute la nuit et il se forme au fond du verre un précipité jaune orangé de $Ni\ (C^2H^5N^4O)^2H^2O$. Ce précipité est filtré sur double filtre équilibré, à grain fin et lavé à l'eau ammoniacale. Le précipité, qui est un peu soluble dans l'eau, est insoluble dans l'ammoniaque étendue. Il faut bien laver pour enlever la soude retenue dans le précipité, puis sécher à 140°. On obtient un composé sec dont le poids multiplié par 0,225 indique la teneur en nickel.

*Critiques.* — Dans cette méthode, il est nécessaire d'ajouter un grand excès d'acide tartrique, si on ne veut pas avoir de fer entraîné.

Le précipité est lent à se former, il faut laisser reposer au moins une nuit. Ce précipité très tenu doit être filtré sur un filtre à grain serré. Il faut prolonger le lavage à l'eau ammoniacale pour enlever

complètement la soude et sécher à une température au moins égale à 140°.

Enfin, et c'est la critique la plus grave, la dicyandiamidine n'est pas un réactif spécifique du nickel : dans les mêmes conditions le cuivre précipite en même temps que le nickel. Il faudra donc tenir compte de la présence possible de ce dernier métal.

La méthode fournit des résultats comparables à ceux obtenus par la méthode suivante à la diméthylglyoxime, mais elle demande plus de soins que cette dernière et les causes d'erreurs sont plus importantes.

### 3° *Dosage par la diméthylglyoxime.*

*Principe.* — Une solution alcoolique à 1 0/0 de diméthylglyoxime précipite tout le nickel d'une solution ammoniacale d'un sel de ce métal, en formant un précipité rouge, de formule bien déterminée, insoluble dans l'ammoniaque :

$$NiCl^2 + 2(CH^3)^2C^2(NOH)^2 = (CH^3)^2C^2(NO)^2Ni(CH^3)^2C^2(NOH)^2 + 2HCl$$

La présence des sels ammoniacaux, même en grande quantité, ne gêne pas la précipitation.

*Précautions à observer.* — Attaquer comme dans la méthode précédente. Étendre à volume connu. Prendre une partie aliquote, après repos, pour éliminer la silice. Opérer sur 50 à 100 mg. de nickel, sans dépasser cette quantité parce que le précipité très volumineux est difficile à laver et grimpe facilement. Etendre d'eau, car si le précipité est insoluble dans l'alcool très étendu, il est un peu soluble dans l'alcool à 50°.

On ajoute également de l'acide tartrique, (2 à 3 gr.) pour empêcher le fer de précipiter, et on rend la solution légèrement ammoniacale pour s'assurer qu'il y a assez d'acide tartrique. On acidifie ensuite très légèrement avec de l'acide chlorhydrique et on ajoute la diméthylglyoxime, cinq fois environ le poids présumé du nickel, en solution alcoolique à 1 0/0 puis de l'ammoniaque jusqu'à odeur persistante et on chauffe presque à l'ébullition. En opérant à chaud et en mettant le réactif avant l'ammoniaque on obtient un précipité moins volumineux qui filtre très facilement. Cette filtration se fait sur double filtre équilibré; laver à l'eau bouillante. Sécher à 110-120°. Le poids du précipité $\times$ 0,2031 = le poids de Ni contenu dans la prise d'essai.

*Critiques.* — Ce procédé très rapide fournit des résultats précis, mais on ne peut pas opérer sur une trop grande quantité à

cause du précipité très volumineux, qui a tendance à grimper le long du filtre pendant le lavage. Il faut mettre de la diméthylglyoxime en quantité suffisante. Pour s'assurer qu'il en est ainsi, on ajoute encore du réactif dans les eaux de lavage avec un peu d'ammoniaque et on vérifie qu'il ne se forme plus de précipité rouge, en laissant quelque temps au bain de sable.

Certains auteurs conseillent de calciner le précipité de diméthylglyoxime et de calculer le nickel, d'après le poids d'oxyde de nickel trouvé.

Cette manière d'opérer nous a toujours fourni des résultats trop faibles :

1° Dans un sel de nickel :

| Nickel employé. | Nickel trouvé en pesant le précipité. | Nickel trouvé en calcinant le précipité. | Écart. |
|---|---|---|---|
| mgr 77 | 76,6 | 73,2 | 3,4 |
| 92,1 | 92,4 | 86,6 | 5,8 |

2° Dans des ferro-nickels :

| Nickel trouvé en pesant le précipité. | Nickel trouvé en calcinant le précipité. | Écart. |
|---|---|---|
| 49,2 | 45,7 | 3,5 |
| 46,0 | 40,5 | 5,5 |
| 36,7 | 34,6 | 2,1 |
| 36,6 | 35,0 | 1,6 |
| 42,4 | 41,3 | 1,1 |

Ces écarts sont dus à la volatilisation brusque de la diméthylglyoxime de nickel au moment ou la température s'élève assez pour qu'il y ait incandescence.

On peut suivre le phénomène en plaçant le creuset renfermant le précipité sur une tôle chauffée et en le recouvrant d'un grand entonnoir en verre légèrement soulevé. Il se dépose à l'intérieur de l'entonnoir des produits de condensation d'aspect brunâtre à reflets rouges. Cet enduit, dissout dans un acide et traité par un excès d'ammoniaque, fournit le précipité caractéristique de Ni par la diméthylglyoxime.

Le même essai exécuté dans un creuset fermé montre qu'entre le couvercle et le creuset se produit un dégagement de matière qui se dépose sur les parois de l'entonnoir. L'intérieur du creuset et le couvercle restent tapissés d'un enduit noir.

Même si la calcination est faite au bord d'un four à moufle, la réaction est encore assez vive pour souffler une partie du produit, d'où pertes variables.

Un acier au nickel analysé par les trois méthodes a fourni :

| | Ni 0/0. |
|---|---|
| Par électrolyse | 23.75 |
| Par la diméthylglyoxime | 23.45 |
| Par la dicyandiamidine | 23.49 |

Le sulfate de dicyandiamidine ne présentant aucun avantage, nous avons surtout expérimenté comparativement les deux autres méthodes. Les résultats sont :

| Ni 0/0 | | |
|---|---|---|
| par électrolyse. | par la diméthylglyoxime. | différences. |
| 18.44 | 18.32 | 0.12 |
| 23.23 | 22.93 | 0.30 |
| 22.39 | 22.08 | 0.31 |
| 22.96 | 22.65 | 0.31 |
| 23.23 | 23.06 | 0.17 |
| 22.96 | 22.65 | 0.31 |
| 21.56 | 20.81 | 0.75 |
| 21.82 | 21.32 | 0.50 |
| 21.80 | 21.28 | 0.52 |
| 21.90 | 21.57 | 0.33 |
| 22.80 | 22.68 | 0.12 |
| 22.30 | 21.97 | 0.33 |

## Conclusion.

Les résultats fournis par la méthode électrolytique sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec la diméthylglyoxime, ceci tient d'abord à ce que le cobalt n'est pas précipité par ce dernier réactif, ensuite à la présence d'un peu de fer et même de manganèse qui restent encore dans le second dépôt électrolytique du nickel.

Les fabricants de ferronickels et d'aciers au nickel qui utilisent le nickel contenant du cobalt ont intérêt à exiger que l'analyse de leurs aciers soit faite par électrolyse, malgré la longueur du procédé.

Mais si l'on désire connaître rapidement et d'une façon très précise, pour la surveillance d'une fabrication, la proportion du nickel seul, le procédé à la diméthylglyoxime est certainement le plus recommandable à la condition de peser le précipité sur filtre équilibré.

On pourra dans certains cas combiner les deux méthodes, de la manière suivante par exemple :

Electrolyser sous 0,5 ampères seulement, à froid pendant toute une nuit avec une cathode en platine aussi poli que possible : dans ces conditions, le dépôt de fer avec le nickel est négligeable.

Séparer ensuite à la diméthylglyoxime, le nickel qui est resté dans le liquide électrolytique et dans le dépôt de sesquioxyde de fer; et ajouter le poids de nickel ainsi obtenu à celui donné par l'électrolyse.

---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Qu'est-ce que les boues activées? F. DIÉNERT** (*C. R.*, t. **165**, p. 1116; 12.1917). — Dans l'épuration des eaux d'égouts par les boues activées, le siège de la fermentation nitrique réside dans les particules de $CO^3Ca$ provenant de la dissociation du bicarbonate; il y a entraînement des mat. org. par $CO^3Ca$ qui se dépose.

R. FABRE.

**Etude comparée des modes de préparation de l'extrait de réglisse ; M^lle G. PICHARD** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 17, p. 16-18; 1.1918). — Le résultat donnant le meilleur rend^t en ac. glycyrrhizique est la percolation à l'eau ammon^ale froide ($R^t = 8$ 0/0). Les proc. à chaud hydrolysent le principe actif et sont à rejeter.

R. FABRE.

**Recherche sur la toxicité de l'albumine d'œuf. Influence des saisons sur la sensibilité de l'organisme à l'intoxication azotée ; F. MAIGNON** (*C. R.*, t. **166**, p. 919 ; 6.1918). — L'ovalbumine est impuissante, chez le rat blanc, à entretenir la vie. La mort est due à l'intoxication aiguë du système nerveux central, en mai et octobre, et les rats succombent dans le marasme en août et janvier. Ces faits permettent de comprendre le caractère saisonnier des manifestations de certaines maladies de la nutrition se rattachant à l'intoxication azotée (eczéma, affection rhumatismales). L'intoxication albuminique aiguë produit le coma.

R. FABRE.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MAI 1919.

*Présidence de* M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. ROBERT, licencié ès sciences, ingénieur E. P. C. I., 12, rue José-Maria-de-Hérédia, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. David IRIOU, ingénieur-chimiste, diplômé de l'École de Chimie de Mulhouse.

M. Pierre HULOT, ingénieur-chimiste, inspecteur des services électriques au chemin de fer du Nord, 18, avenue du Château, à Saint-Gratien (Seine-et-Oise).

Est proposé pour être membre non résidant :

M. G. VAUTHIER, professeur de Chimie à l'Université française de Chang-Haï (Chine), présenté par MM. GRIGNARD et MINGUIN.

Un pli cacheté (n° 261) a été déposé par M. Georges TANRET à la date du 23 mai 1919.

MM. MARQUEYROL et LORIETTE ayant demandé l'ouverture des plis cachetés n°s 171, 173, 177, déposés les 11 juin 1915, 7 septembre 1915 et 14 avril 1916, ces plis sont ouverts en séance. Les mémoires contenus seront publiés au *Bulletin*.

*Sur l'isolement et la caractérisation des alcools à l'état d'allophanates.*

M. BÉHAL a étudié et mis au point une méthode permettant d'isoler et de caractériser les alcools ; méthode applicable aux

alcools primaires, secondaires et tertiaires des diverses séries : grasse, terpénique, cyclique, benzénique et aussi aux phénols.

Il rappelle les procédés employés jusqu'ici : la méthode de Pasteur, utilisant les sels de Ba des éthers sulfuriques acides, la méthode de Haller qui transforme les alcools en éthers phtaliques acides, la méthode de Bouveault, basée sur la transformation des alcools en pyruvates, dont on fait ensuite les semicarbazones ; enfin, la caractérisation des alcools par l'emploi de l'isocyanate de phényle et de la diphénylcarbamide.

M. Béhal, reprenant un ancien travail de Liebig et Wœhler, transforme les alcools en allophanates $NH^2.CO.NH.COOR$ par l'action de l'acide cyanique.

L'acide cyanique est produit par dépolymérisation de l'acide cyanurique en chauffant ce dernier au rouge sombre dans un courant de $CO^2$. L'acide cyanurique est préparé par le procédé indiqué autrefois par M. Béhal, en faisant agir le chlore sur l'urée, pptant l'ac. cyanurique par $SO^4Cu$ ammoniacal et décomposant le sel double de Cu par l'acide nitrique.

Les allophanates sont préparés en dirigeant les vapeurs d'acide cyanique en excès dans l'alcool, soit pur, soit dilué d'éther. L'acide cyanique se dissout d'abord sans échauffement, puis brusquement il se produit un violent dégagement de chaleur avec prise en masse de la solution.

La formation d'allophanate est toujours accompagnée de celle d'un peu d'uréthane qu'on enlève par lavages à l'éther. On expulse ensuite l'acide cyanique en excès en chauffant à l'étuve pendant 3 heures. On cristallise enfin dans l'alcool absolu bouillant.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, Hoffmann pensait qu'il se forme d'abord un uréthane, transformé ensuite en allophanate. M. Béhal pense que cette interprétation ne peut être admise, à cause de la présence constante, dans le produit de réaction, d'un peu d'uréthane malgré l'excès d'acide cyanique.

La réaction précédente a été appliquée à un grand nombre d'alcools de toutes classes et à quelques phénols.

Les allophanates obtenus sont tous cristallisés, ayant un point de fusion net, leur solubilité dans l'éther froid est très faible, leur solubilité dans l'alcool froid est un peu plus grande, mais encore faible.

Les allophanates des alcools tertiaires sont saponifiés par l'eau bouillante, ce qui permet de régénérer l'alcool ; il en est de même pour les phénols.

Les allophanates des alcools-phénols se forment mal ; au con-

traire lorsque la fonction phénol est éthérifiée, la réaction est normale.

En ce qui concerne les alcools terpéniques, leurs allophanates se forment normalement, sauf pour le linalol qui doit être mis à part. L'étude des alcools de cette série fera l'objet d'une communication ultérieure.

### *Voluménomètre à gaz.*

Après avoir rappelé l'appareil précédemment décrit par l'un d'eux, MM. Paul Nicolardot et Marius Robert présentent le nouveau dispositif qu'ils ont adopté pour mesurer la quantité de gaz dégagé dans une réaction chimique. Ces gaz sont amenés à remplir exactement une capacité connue, à une température connue, et leur quantité est mesurée par la pression qu'ils exercent dans cette enceinte.

L'appareil permet de mesurer des quantités de gaz comprises entre 1 lit. et 1 lit. 1/2, avec une précision supérieure à 1 cc. Cette quantité correspond à l'attaque de 1 gr. à 1gr,2 d'aluminium pur.

La grande précision de mesures faites avec cet appareil fait espérer qu'il pourra être utilement employé pour la détermination des poids atomiques. Au cours de leurs essais les auteurs ont constaté que l'hydrogène naissant dégagé par l'aluminium par dissolution dans la soude était capable de réduire incomplètement les oxydes ferrique et cuivrique, en les ramenant respectivement à l'état d'oxyde ferreux et de cuivre.

### *Burette gazométrique.*

MM. Nicolardot et Prevot se servent pour l'analyse des gaz et notamment de l'oxygène ou de l'acide carbonique dans les gaz de fumées, de gazogènes, de hauts fourneaux, ou dans les siphons renfermant ces gaz à l'état comprimé, d'une nouvelle burette gazométrique dont les caractéristiques sont les suivantes. Son volume peut atteindre 400 cc. ; elle est formée de deux parties cylindriques l'une de grand diamètre qui sert de réservoir-laboratoire et l'autre de diamètre plus faible sur laquelle se trouve inscrite une double graduation. La lecture est ainsi rendue très précise. Les auteurs indiquent les diverses précautions à observer pour augmenter encore la précision et la rapidité du dosage et procèdent à quelques essais.

*Nouvelle colonne à distiller pour laboratoires. Méthode de comparaison des appareils de ce genre.*

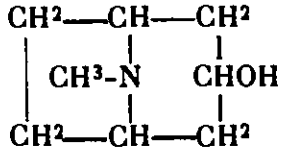
M. Marius Robert décrit un appareil à distiller pour laboratoire caractérisé par la présence d'une colonne proprement dite isolée thermiquemont par le vide, et d'un rétrogradateur qui alimente cette colonne en liquide de lavage.

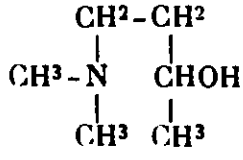
L'auteur énumére les résultats obtenus avec cet appareil au cours de quelques distillations fractionnées. Il propose une méthode de mesure de l'efficacité des colonnes à distiller, basée sur la composition des fractions qu'on recueille en distillant un mélange connu : benzène-toluène à parties égales. Cette composition est déterminée par les procédés de l'analyse thermique.

Cette méthode de mesure, appliquée à la colonne présentée, montre qu'elle permet de réaliser certaines séparations d'une façon presque quantitative.

*Amino-alcools 1.3.*

M. Fourneau et Mme Ramart-Lucas décrivent la préparation et les propriétés du méthyl-α-chloro-éthyl-carbinol : $CH^3$-CHOH-$CH^2$-$CH^2$-Cl, de plusieurs de ses homologues et de leurs dérivés parmi lesquels il faut signaler surtout les aminoalcools à cause de leurs relations avec la tropine :




Les chlorhydrines s'obtiennent en traitant les dérivés organo-magnésiens par la chloropropaldéhyde. Sont décrits : le méthyl-chloro-éthyl-carbinol, le chloro-diéthyl-carbinol, le propyl-chloro-éthyl-carbinol, l'isoamylchloroéthyl-carbinol, etc., etc. Les chlorhydrines distillent sans décomposition et restent incolores ; leurs éthers sont facilement obtenus quand on les chauffe avec des chlorures d'acides et qu'on distille directement le mélange. Les iodhydrines se préparent en chauffant les chlorhydrines avec l'iodure de sodium en solution acétonique. Plusieurs aminoalcools dérivant de la diméthylamine et de la diéthylamine sont décrits ; ils sont tous plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, ils peuvent être titrés directement par les acides en présence de tournesol ; leurs sels sont incristallisables, sauf ceux des termes élevés : par contre, les sels de leurs dérivés benzoylés ou cinna-

mylés sont très bien cristallisés, ils sont doués d'une action anesthésique intense. Ce qui distingue ces dérivés des dérivés de la stovaïne, c'est leur neutralité au tournesol qui vient de ce que les fonctions aminées et alcooliques sont séparées par au moins un chaînon carboné.

*Alcoolyse des baumes.*

M. Fourneau, au nom de M. Mario Crespo, et au sien, donne les premiers résultats d'une étude sur les baumes odorants qu'il a entreprise en utilisant la méthode de l'alcoolyse appliquée avec tant de succès par M. Haller aux matières grasses.

Les baumes sont constitués par des mélanges de cinnamate et de benzoate de cinnamyle et de benzyle en proportions variables, et de résines. Seuls les éthers sont alcoolysés, les résines ne sont pas touchées. Les baumes suivants ont été alcoolysés : storax, benjoin, tolu, Pérou.

Les baumes sont chauffés à l'ébullition avec de l'alcool contenant 3 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux, la solution est neutralisée par du carbonate de soude et distillée dans un courant de vapeur d'eau ; par distillation des éthers et des alcools entraînés, on sépare assez nettement un certain nombre de fractions. Chaque fraction est saponifiée par la soude alcoolique, et les acides qu'elle contient sont caractérisés par leur point de fusion, ou d'autres propriétés.

Le *baume du Pérou* donne environ 40 0/0 de produits entrainables par la vapeur d'eau, parmi lesquels on caractérise du styrol, le benzoate d'éthyle, le cinnamate d'éthyle, et un produit insaponifiable qui semble être identique au péruviol de Thoms. La proportion des acides benzoïque et cinnamique semble être équivalente. Le *baume de tolu* donne 20 0/0 environ de produits distillés parmi lesquels on peut caractériser un carbure terpénique du benzoate d'éthyle et du cinnamate d'éthyle.

Le *benjoin* fournit un mélange à parties égales de cinnamate d'éthyle et de benzoate d'éthyle sans alcool cinnamique.

Le *storax* ne fournit que 5 0/0 de liquide distillable, où on ne peut caractériser que de l'acide cinnamique et de l'alcool cinnamique. Les résultats obtenus par l'alcoolyse du storax sont intéressants par l'absence totale d'acide benzoïque et d'alcool benzylique ; c'est une confirmation de l'hypothèse pour expliquer le mécanisme de la formation des éthers dans les baumes. Si la réaction dans les plantes passe par les phases : phénylalanine,

acide cinnamique, benzaldéhyde, alcool benzylique, acide benzoïque, nous rencontrons le storax dans une plante où la réaction ne dépasse pas le deuxième terme et où le processus d'oxydation fournissant l'aldéhyde benzoïque ne se produit pas.

---

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUIN 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. G. VAUTHIER, professeur de Chimie à l'Université française de Chang-Haï (Chine).

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. SANFOURCHE, ingénieur-chimiste, licencié-ès-sciences, chimiste à la Société des produits chimiques de l'Adour, à Bayonne, Basses-Pyrénées, présenté par MM. BOUTIN et MARQUIS.

M. Jean DŒUVRE, préparateur à la chaire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon, 25, rue Molière, à Lyon, présenté par MM. BARBIER et LOCQUIN.

MM. Joseph HANUS, professeur de Chimie à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ústav, Trojaaova Ulice, à Prague (Bohême).

Augustin KLECKA, adjoint à l'Institut pomologique, à Troja près Prague (Bohême).

V. VESELT, Dr en philosophie, docent à l'Ecole Polytechnique tchèque, Chem. Ústav, Trojanova Ulice à Prague (Bohême).

Karel ANDRLIK, professeur de technologie chimique à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ústav, Trojanova Ulice, à Prague (Bohême).

J. LUKAS, Dr ès-sciences techniques, assistant à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ústav, Trojanova Ulice, à Prague (Bohême).

K. HAC, Dr ès-sciences techniques, docent à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Bohême).

Joseph FREJKA, Dr en philosophie, assistant à l'Université tchèque, Chem. Ústav na Slupi, à Prague (Bohême).

Présentés par MM. Emile VOTOCEK et J. STERBA-BÖHM.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*La Chimie du cuir*, de Léon Eglène.

*Exposé des titres et des travaux scientifiques*, de Em. Bourquelot.

*Report of the food investigation Board* pour l'année 1918.

Un pli cacheté (n° 262) a été déposé par M. Marc Chauvierre à la date du 6 juin 1919.

M. le Président fait part à la Société de la mort de notre collègue P. Carles, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

*Méthode et appareil pour doser l'ammoniaque dans les produits de distillation des houilles, schistes et lignites.*

MM. Nicolardot et Baurier après avoir rappelé les différentes méthodes proposées pour doser l'ammoniaque et la pyridine et montré qu'elles étaient inapplicables pour la détermination de l'ammoniaque dans les produits de distillation des houilles, lignites, schistes... indiquent comment ils effectuent ce dosage par l'emploi des hypochlorites ou des hypobromites dans le nouvel appareil qu'ils ont imaginé et qu'ils présentent à la Société.

*Sur le rouge d'uranium*

M. Auger a étudié à nouveau le rouge d'uranium dont Kohlschütter avait donné en 1901 une formule qui semblait définitive. Il a constaté que les résultats analytiques de Kohlschütter, très voisins de la vérité au point de vue centésimal, étaient entachés d'une erreur fondamentale : le soufre, d'après ce chimiste serait relié à la molécule complexe sous forme de persulfure -S.SH tandis qu'en réalité il en fait partie sous la forme sulfure $\begin{smallmatrix}-SH\\-SH\end{smallmatrix}$. En effet, le rouge d'urane bien pur, traité par un acide dilué, se dissout en donnant une liqueur claire contenant le sel d'uranyle de l'acide et $H^2S$ dissous, tandis que Kohlschütter, opérant évidemment avec un produit altéré obtient, dans ces conditions, la moitié du soufre à l'état $H^2S$ et l'autre moitié sous forme de soufre précipité.

L'addition ménagée d'alcali a une solution de sel d'uranyle donne d'abord naissance à un sel acide de l'anion complexe $[U^5O^{18}H]^{v-}$, de forme $(U^5O^{18}H)HMe^4$, qui, abandonné à lui-même

se détruit plus ou moins rapidement, avec une vitesse décroissante dans l'ordre des métaux alcalins $NH^4$, K, Ba.

C'est ainsi que le sel d'$NH^4$ est détruit totalement au bout de 2 heures, tandis qu'il reste encore un peu du sel complexe de Ba, après plusieurs jours de repos. Un excès d'alcali décompose immédiatement cette molécule en fournissant le pyro-uranate $U^2O^7Me^2$.

En faisant passer un courant de $H^2S$ dans le complexe en suspension dans l'eau, 2O sont remplacés par 2S et on forme le sel $[U^5O^{16}S^2H]HMe^4$, orangé avec K, Na, $NH^4$, rouge avec Ba. On conçoit que, étant donnée la faible stabilité du complexe oxygéné, il est à peu près impossible d'obtenir ainsi un rouge d'urane absolument pur, aussi est-il bien préférable de traiter directement le sel d'uranyle par une solution de sulfure alcalin en quantité juste suffisante pour fournir le sel cherché.

Si le sulfure alcalin est pris en proportion moindre, une quantité correspondante de sel d'uranyle reste en solution, et peut être enlevée par lavage; inversement si le sulfure est en excès, le complexe sulfuré est souillé d'oxysulfure brun d'uranium qui ne peut plus être enlevé.

Cette étude, exécutée avec le sel de Ba principalement, sera étendue aux sels de K et de $NH^4$.

---

## Société chimique de France. — Section de Montpellier.

---

### SÉANCE DU 16 MAI 1919.

*Présidence de* M. DERRIEN, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 10 janvier 1919 est lu et adopté.

MM. GODCHOT et TABOURY, dans le but de préparer, en vue de travaux ultérieurs, une certaine quantité de subérone en partant de l'acide subérique obtenu par oxydation de l'huile de ricin, se sont d'abord rendu compte que ni le procédé général d'obtention des cétones cycliques par calcination des sels de chaux des acides basiques, ni la méthode de Blanc consistant à décomposer par la chaleur les anhydrides des acides bibasiques obtenus par chauffage de ces derniers en présence d'anhydride acétique, ne leur per-

mettraient d'avoir de la subérone avec un rendement suffisant. Ils ont alors eu l'idée d'essayer d'étendre à l'acide subérique l'intéressante réaction, décrite par MM. Sabatier et Mailhe (*C. R.*, t. **158**, p. 985), basée sur l'emploi de l'oxyde manganeux pour la catalyse des acides bibasiques et qui avait permis à ces chimistes d'isoler, avec un excellent rendement, de la cyclopentanone en partant de l'acide adipique. Contrairement à leur attente, MM. Godchot et Taboury obtinrent un résultat bien peu satisfaisant. En effet, en entraînant des vapeurs d'acide subérique par un courant d'anhydride carbonique au contact de l'oxyde manganeux porté à la température de 350°, le rendement en subérone fut très faible ; cette acétone se produit bien au début de l'opération mais, en même temps, l'acide subérique subit une décomposition plus profonde avec formation de produits goudronneux et même dépôt de carbone ; le catalyseur perd, de ce fait, toute activité.

Ce résultat démontre une fois de plus combien est variable la stabilité, vis-à-vis de la chaleur, des différents acides gras bibasiques, elle diminue notablement au fur et à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente. Alors que les acides adipique et pimélique se cyclisent facilement en donnant les acétones cycliques correspondantes, l'acide subérique, bien moins stable qu'eux, ne fournit de la subérone, quel que soit le procédé utilisé, qu'en quantité très faible, une décomposition bien plus avancée se produisant simultanément.

MM. Godchot et Taboury, ayant eu à examiner un minerai de fer de Madagascar, ont reconnu que ce minerai était un minerai de fer chromé, ayant la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Humidité 0/0 | 0,30 |
| $SiO^2$ | 1,26 |
| FeO | 30,24 |
| $Cr^2O^3$ | 34,80 |
| $Al^2O^3$ | 24,60 |
| MgO | 8,74 |
| Traces de cuivre | |
| | 99,94 |

Ce minerai se classe donc dans la catégorie des spinelles chromiques de formule générale $(FeMg)O(Fe^2Cr^2Al^2)O^3$.

M. Faucon au nom de M. Aninat et au sien, expose les recherches qu'ils ont poursuivies sur les dolomies du département de l'Hérault.

Les *dolomies jurassiques de Saint-Barthélémy* sont des roches compactes, non fossilifères, que la nature des formations limitrophes permet de classer parmi les dernières assises du bathonien. L'étude en plaques mincee montre que ces roches sont constituées par un enchevêtrement de cristaux de calcite et de dolomite de très faible dimension ($0^{mm},003$ à $0^{mm},006$). L'analyse chimique y décèle une faible quantité d'autres éléments chimiques ($Fe^3O^3$, $Al^2O^3$, $SiO^2$, Cl), parfois la proportion de silice n'est pas négligeable, mais la teneur en magnésie est toujours remarquable atteignant en moyenne 20 0/0.

Les *dolomies dévoniennes de Villeneuvette* sont compactes, non fossilifères, leur masse est considérable. Examinée en lames minces, la roche se montre constituée par un assemblage de cristaux distincts de calcite et de dolomite dont les dimensions atteignent $0^{mm},150$ ; on y rencontre des géodes de calcite à cristaux très petits ($0^{mm},001$ à $0^{mm},003$) de formation postérieure. L'analyse chimique y décèle une teneur en $Fe^2O^3$, $Al^2O^3$ et $SiO^2$ atteignant parfois 7 0/0. La proportion de magnésie (19 0/0 en moyenne) est toujours intéressante.

M. Canals indique les modifications qu'il a apporté aux dosages volumétriques classiques du magnésium pour évaluer cet élément jusqu'au 1/100e de milligramme.

Le détail de ces modifications paraîtra au *Bulletin*.

M. Fonzes-Diacon fait une communication au sujet de la réaction réversible : sulfate d'ammonium et phosphate monocalcique, dont les détails seront donnés dans un article qui paraîtra au *Bulletin*.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 43. — Miscibilité du phénol et des solutions minérales. Applications analytiques ; par MM. DUBRISAY et TOQUET.

(9.5.1919)

#### 1° *Miscibilité du phénol et des liqueurs basiques.*

La miscibilité réciproque de l'eau et du phénol a été étudiée pour la première fois par Alexeieff : par la suite, des recherches

sur le même sujet ont été reprises par divers auteurs, en particulier par V. Rothmund (1) qui a indiqué pour les constantes critiques de dissolution T = 68°,4 pour la température et C = 36.1 0/0 pour la concentration en phénol.

Le coefficient de miscibilité est nettement accru par addition de bases alcalines. Des recherches industrielles, entreprises en collaboration avec M. Tripier, dans lesquelles cette propriété était mise à profit, nous amenèrent à étudier en détail le phénomène. Nous n'avions trouvé, en effet, aucune donnée numérique sur l'action des bases alcalines dans les recherches antérieures sur la miscibilité de deux liquides en présence d'un troisième corps (2).

La méthode adoptée est celle que recommande V. Rothmund : elle consiste à mettre en présence des quantités déterminées de phénol et de liqueur alcaline à titre connu. Le tout est chauffé jusqu'à dissolution complète, puis on laisse refroidir et l'on note la température d'apparition du trouble. Cette température correspond à l'équilibre avec une 2e phase liquide, d'une liqueur dont la composition est définie. Nous avons indiqué dans le tableau 1, les résultats obtenus avec des solutions sodiques de diverses concentrations.

TABLEAU I.

C = taux 0/0 du phénol.

T = température d'apparition du trouble.

| Système phénol-eau. | | Système phénol-soudé N/20. | | Système phénol-soude N/10. | | Système phénol-soude N/5. | | Système phénol-soude N/4. | | Système phénol-soude N/3. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. |
| 72,7 | 15,0 | 66,6 | 32,9 | 66,6 | 27,3 | 66,6 | 17,0 | 57,1 | 23,4 | 57,1 | 11,8 |
| 66,6 | 38,5 | 57,1 | 50,4 | 57,1 | 43,6 | 57,1 | 30,0 | 50,0 | 23,4 | 50,0 | 9,5 |
| 50,0 | 63,4 | 50,0 | 54,9 | 50,0 | 47,0 | 50,0 | 31,2 | 55,6 | 20,5 | » | » |
| 40,0 | 65,7 | 44,4 | 55,6 | 44,4 | 47,1 | 55,6 | 29,5 | » | » | » | » |
| 20,0 | 62,9 | 40,0 | 56,5 | 40,0 | 47,2 | 56,5 | 27,9 | » | » | » | » |
| 12,5 | 51,4 | 30,8 | 55,7 | 30,8 | 46,2 | » | » | » | » | » | » |
| 10,0 | 40,4 | 20,0 | 50,7 | 20,0 | 38,3 | » | » | » | » | » | » |
| » | » | 14,3 | 44,0 | 14,3 | 30,4 | » | » | » | » | » | » |
| » | » | 10,0 | 28,0 | 10,0 | 28,0 | » | » | » | » | » | » |

(1) *Zeit. physikal. Ch.*, 1898, t. 26.

(2) V. en particulier : SCHRIVER, *Proc. R. Soc. London* B. 188. — TIMMERMANS, *Zeit. physikal. Ch.*, 1897, t. 58.

On a, sur la figure 1, porté en abcisses les concentrations C en phénol, en ordonnées les températures T. On obtient ainsi une courbe pour chacune des solutions sodiques étudiées. L'aspect du

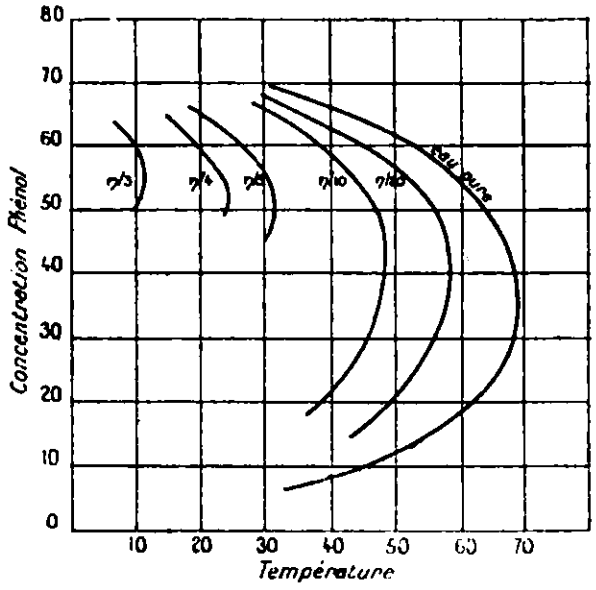



Fig. 1.

réseau montre nettement l'accroissement de miscibilité réciproque produit par la soude. L'effet de la chaux et de la baryte est analogue mais moins accentué, ainsi qu'il résulte des chiffres inscrits dans le tableau II :

TABLEAU II.

C = taux 0/0 du phénol.

T = température d'apparition du trouble.

| Système phénol-baryte N/10. | | Système phénol-chaux N/35. | |
|---|---|---|---|
| C. | T. | C. | T. |
| 66,6 | 27,1 | 66,6 | 33,9 |
| 57,1 | 44,7 | 57,1 | 52,7 |
| 50,0 | 49,4 | 50,0 | 58,0 |
| 44,4 | 50,1 | 44,4 | 59,2 |
| 40,0 | 50,2 | » | » |
| 33,2 | 50,0 | » | » |

### 2° *Miscibilité du phénol et de l'eau en présence de diverses substances.*

L'accroissement de miscibilité du phénol et de l'eau résultant des expériences précédentes peut être attribué à l'action chimique du phénol sur les bases ; on doit se demander ce qui va se produire dans le cas général, lorsque l'on étudie la miscibilité de deux corps en présence d'un troisième, sans qu'il y ait réaction. La loi suivante a été énoncée avec beaucoup de netteté et appuyée par de nombreux exemples dans le travail de M. Timmermans.

Si le troisième corps n'est soluble que dans l'un des deux liquides mis en présence, la température critique de dissolution est élevée (la miscibilité réciproque est diminuée). La température critique de dissolution est, au contraire, abaissée si le troisième corps est soluble dans les deux liquides et si les solubilités sont du même ordre de grandeur. Si les solubilités partielles sont très différentes, on rentre dans le premier cas envisagé : la température critique de dissolution est élevée, la miscibilité réciproque réduite.

Sans chercher à traiter théoriquement le phénomène dans toute sa complexité, on peut, par un raisonnement assez simple, le rattacher aux lois du déplacement de l'équilibre.

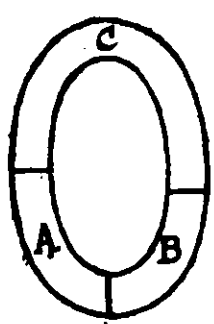



Fig. 2.

Considérons, en effet le système constitué par l'eau et le phénol, mais en présence dans un vase annulaire — trois phases prennent naissance et restent en équilibre, ce sont :

1° Une phase liquide A, riche en eau et pauvre en phénol ;

2° Une phase liquide B, riche en phénol et pauvre en eau ;

3° Une phase gazeuse C, constitutrice seulement par de la vapeur d'eau si nous négligeons la tension de vapeur du phénol.

Introduisons un troisième corps, soluble seulement dans la phase A. Il y a d'après la loi de Wullerer, abaissement de la ten-

sion de vapeur d'eau au-dessus de A. Il en résulte, par suite, un déplacement d'équilibre, et le phénomène qui s'accomplit doit tendre à augmenter la tension de la vapeur d'eau au-dessus de A. Ce ne peut être qu'un départ de phénol de la phase A vers la phase B — la miscibilité réciproque se trouve bien diminuée.

Si le troisième corps est soluble à la fois dans A et dans B, le phénomène devient plus complexe. Il y a bien, au-dessus de la phase A, abaissement de la tension de vapeur. Mais dans la phase B interviennent des actions réciproques de solubilité. La solubilité de la vapeur d'eau dans le phénol sera, en général diminuée : mais on ne peut dire *a priori* si l'augmentation de tension ainsi produite au-dessus de B sera supérieure ou inférieure à la diminution de tension au-dessus de A due à l'application de la loi de Wullner — et si, en conséquence, le phénomène aura ou non le même sens que dans le cas traité plus haut.

Dans le tableau suivant, on a mentionné des exemples où l'introduction d'acides ou de sels minéraux se traduit par une diminution de la miscibilité réciproque.

TABLEAU III.

| Système phénol $SO^4H^2$ N/2. | | Système phénol HCl N/2. | | Système phénol $SO^4H^2$ N/10. | | Système phénol $SO^4Na^2$ N/10. | | Système phénol HCl N/10. | | Système phénol NaCl N/10. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. | C. | T. |
| 80,0 | 53,5 | 66,6 | 70,5 | 66,6 | 51,4 | 66,6 | 78,0 | 66,6 | 49,8 | 66,6 | 65,0 |
| 66,6 | 78,3 | 50,0 | 83,0 | 57,1 | 65,5 | 50,0 | 78,5 | 57,1 | 65,1 | 57,1 | 69,0 |
| 50,0 | 84,5 | 25,0 | 80,0 | 50,0 | 69,5 | 40,0 | 78,5 | 50,0 | 69,5 | 50,0 | 72,5 |
| 25,0 | 80,0 | 16,6 | 73,0 | 44,0 | 70,5 | 25,0 | 74,0 | 40,0 | 71,0 | 40,0 | 73,5 |
| 16,6 | 72,0 | 12,5 | 63,5 | 25,0 | 69,0 | 20,0 | 70,5 | 25,0 | 69,0 | 25,0 | 71,0 |
| 12,5 | 63,0 | 10,0 | 53,0 | 20,0 | 64,5 | 16,6 | 67,0 | 20,0 | 66,6 | 20,0 | 68,5 |
| 10,0 | 52,2 | » | » | 16,6 | 61,3 | 12,5 | 58,2 | 12,5 | 55,0 | 15,5 | 56,5 |
| » | » | » | » | 12,5 | 52,0 | 10,0 | 45,9 | 10,0 | 43,5 | 10,0 | 45,9 |
| » | » | » | » | 10,0 | 39,6 | » | » | » | » | » | » |

A même concentration moléculaire, les sels diminuent plus que les acides la miscibilité réciproque. Il est à noter que, à ce point de vue, certains sels hydrolysables agissent dans le même sens que les sels d'acides forts. Nous avons mis ce fait en évidence en dissolvant 50 gr. de phénol dans 50 gr. de solutions aqueuses contenant des proportions variables de carbonate de soude, et

notant la température d'apparition du trouble. Les résultats sont consignés dans le tableau IV :

TABLEAU IV.

| Teneur en carbonate de la liqueur. | Température d'apparition du trouble. |
|---|---|
| 0 | 63,4 |
| 1/2 mol. par litre | 64,0 |
| 1/4 mol. par litre | 68,0 |
| 1/2 mol. par litre | 83,0 |

### 3° *Application à la volumétrie physico-chimique.*

On peut appliquer les phénomènes décrits plus haut à la volumétrie physico-chimique. Il suffit, en effet d'ajouter à un volume invariable de la liqueur à analyser, des proportions croissantes de

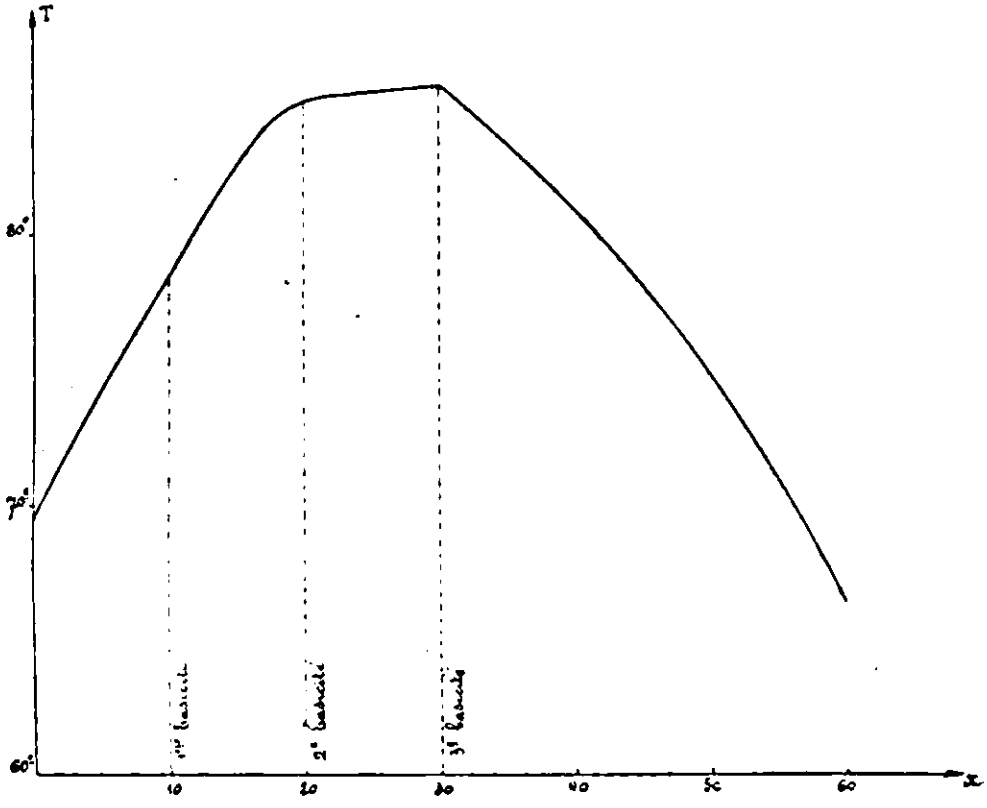



Fig. 3.

réactif; on met en présence des quantités invariables de liqueur ainsi obtenue et de phénol; on chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on laisse refroidir et on note la température d'apparition du trouble. En portant en abcisse le taux de réactif, en

ordonnée la température de trouble, on obtient une courbe, dont les points anguleux correspondent à la fin d'une réaction.

Cette étude est seulement amorcée. Nous mentionnerons toutefois deux exemples ayant conduit le premier au tracé d'une courbe de saturation, le second au tracé d'une courbe de précipitation.

La courbe de saturation est relative à l'acide phosphorique — 100 gr. de phénol étaient mis en présence de 100 cc. de liqueur contenant 10 cc. d'acide phosphorique normal, des proportions croissantes de soude titrée et d'eau. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et représentés sur la figure 3.

TABLEAU V.

Composition du liquide aqueux :

| | |
|---|---|
| Solution normale d'acide phosphorique..... | 10 cc. |
| Solution normale du soude..... | $x$ cc. |
| Eau..... | 100 cc. — 10 cc. — $x$ cc. |

T = Température d'apparition du trouble.

| $x$. | T. |
|---|---|
| 0 | 69,5 |
| 5 | 74,5 |
| 10 | 78,4 |
| 15 | 82,6 |
| 20 | 85,0 |
| 25 | 85,3 |
| 30 | 85,5 |
| 32 | 84,7 |
| 40 | 81,0 |
| 50 | 75,0 |
| 60 | 66,5 |

On observe sur la courbe un point anguleux très net à la neutralisation de la troisième fonction acide. L'existence en solution des trois basicités de l'acide phosphorique avait déjà été établie d'abord par M. Cornec (1) au moyen de mesures cryoscopiques, puis plus tard par la méthode de volumétrie capillaire (2).

La courbe de précipitation que j'ai construite est relative à l'action d'une solution approximativement décinormale d'acide sulfurique sur une solution à 25 gr. par litre de chlorure de baryum cristallisé. Ces deux liqueurs étaient mêlées en diverses propor-

(1) CORNEC, *Thèse de doctorat*, Paris, 1912.

(2) DUBRISAY, *Bull. Soc. chim.*, 23 mai 1913 et 27 mars 1914. — *Ann. de Chim.*, janvier-février 1918.

tions, puis filtrées après repos de 24 heures — 100 cc. du filtrat étaient mis en présence de 100 gr. de phénol, et l'on notait comme

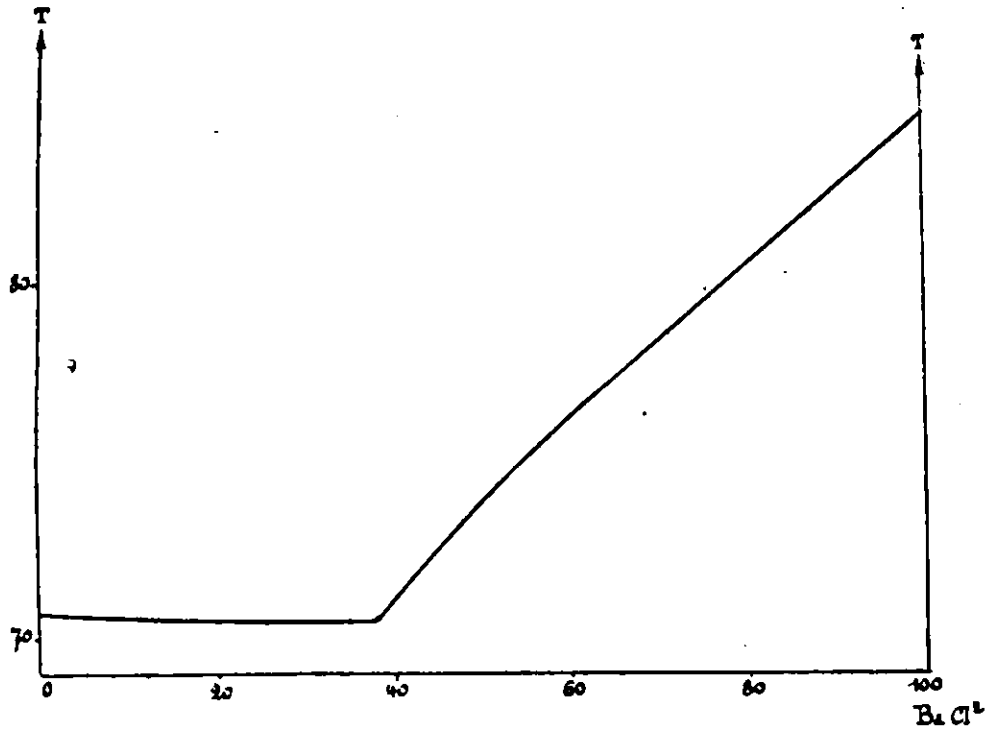



Fig. 4.

plus haut la température d'apparition du trouble. Les résultats sont consignés dans le tableau VI, et représentés sur la figure 4.

TABLEAU VI.

$x$ = nombre de cc. de liqueur de $BaCl^2$ à 25 gr. par litre.

$100 - x$ = nombre de cc. de liqueur de $SO^4H^2$ au titre N/10.

T = température d'apparition du trouble.

| $x$. | T. |
|---|---|
| 0 | 70,7 |
| 16,66 | 70,5 |
| 37,50 | 70,5 |
| 50,00 | 74,0 |
| 62,50 | 76,8 |
| 83,33 | 81,2 |
| 100,00 | 84,9 |

La précipitation totale de l'acide se manifeste par un point anguleux.

### 4° *Dosage des carbonates alcalins en présence des alcalis.*

Ainsi qu'il a été dit plus haut, tandis que les bases alcalines augmentent la miscibilité réciproque de l'eau et du phénol, les carbonates agissent en sens inverse. Nous avons songé à utiliser cette propriété pour doser le carbonate de sodium en présence de soude. Dans ce but, nous avons préparé des solutions à titres moléculaires équivalents de carbonate de soude et de soude titrée. Ces solutions sont mélangées en diverses proportions, et l'on détermine, toujours suivant le même mode opératoire, la température à laquelle 100 gr. de phénol se dissolvent dans 100 cc. de liqueur.

Quatre séries d'expériences ont été faites, en employant successivement des solutions de soude à 2 mol. (80 gr.) par litre, 1 mol., $0^{mol},5$ et $0^{mol},25$ mélées à des solutions équivalentes de carbonate de soude à 106 gr., 53 gr., $26^{gr},5$ et $13^{gr},25$ par litre. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU VII.

| 1re SÉRIE. Solution de soude à 2 molécules (80 gr.) par litre et carbonate de soude à 106 gr. par litre. | | 2e SÉRIE. Solution de soude à 1 molécule (40 gr.) par litre et carbonate de soude à 53 gr. par litre. | | 3e SÉRIE. Solution de soude à 1/2 mol. (20 gr.) par litre et carbonate de soude à $26^{gr},5$ par litre. | | 4e SÉRIE. Solution de soude à 1/4 mol. (10 gr.) par litre et carbonate de soude à $13^{gr},25$ par litre. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Taux 0/0 de vol. de carbonate. | Température d'apparition du trouble. | Taux 0/0 de vol. de carbonate. | Température d'apparition du trouble. | Taux 0/0 de vol. de carbonate. | Température d'apparition du trouble. | Taux 0/0 de vol. de carbonate. | Température d'apparition du trouble. |
| 80 | 98,0 | 100 | 83,0 | 100 | 68,0 | 100 | 64,0 |
| 50 | 53,4 | 80 | 72,0 | 80 | 63,0 | 80 | 60,0 |
| 40 | 22,9 | 50 | 41,7 | 60 | 52,1 | 50 | 51,4 |
| » | » | 50 | 4,0 | 50 | 45,5 | 20 | 37,9 |
| » | » | » | » | 30 | 28,7 | 0 | 23,1 |
| » | » | » | » | 20 | 16,2 | » | » |
| » | » | » | » | 10 | 1,5 | » | » |

On a représenté graphiquement ces résultats sur la figure 5, en traçant pour chaque série une courbe obtenue en portant en abcisses le taux 0/0 de carbonate, en ordonnées la température d'apparition du trouble. Ces courbes étant tracées, il suffit pour

déterminer dans une solution alcaline le taux do carbonate d'amener la liqueur à un titre moléculaire connu au point de vue de la teneur totale en alcali (libre ou carbonaté), par exemple à 40 gr. par litre. On mélange alors 100 cc. de la liqueur à 100 gr. de phénol, et on détermine comme plus haut la température de dissolution. On cherche sur l'une des courbes de la figure 5 (courbe N dans l'espèce) la position du point correspondant. Son abcisse donne le taux 0/0 de carbonate.

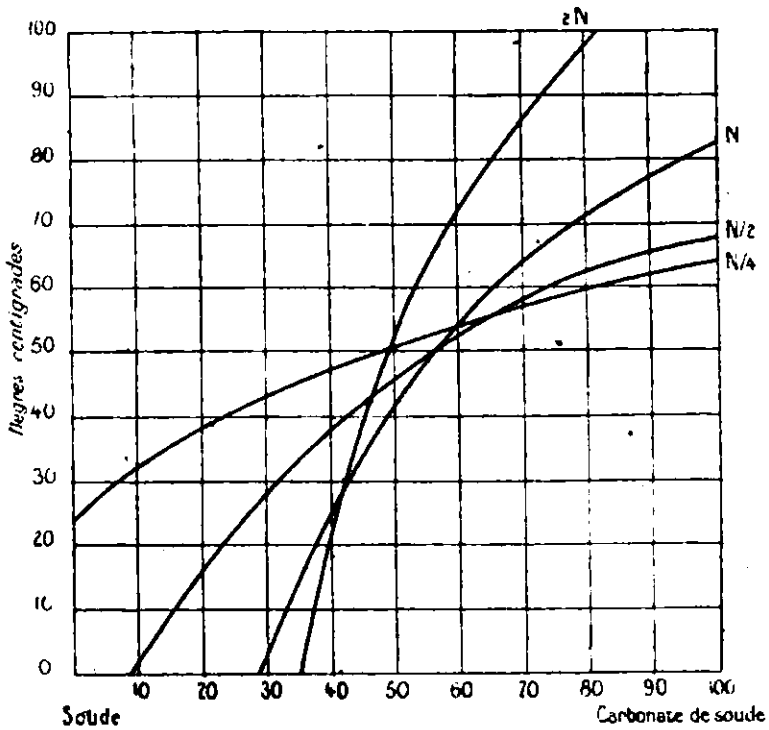



Fig. 5.

Il convient de signaler que l'on obtient très aisément la température d'apparition du trouble à 0°,1 près. Or, pour la troisième série, par exemple, à une variation de 100 à 50 0/0 du taux de carbonate correspond un abaissement du point de trouble de 23° ; c'est dire qu'on peut mesurer le taux de carbonate à 0.2 0/0 près. Avec les solutions plus concentrées, la sensibilité est encore plus grande.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'acide carbonique dans des atmosphères gazeuses, et, en particulier dans le gaz des fumées. Le procédé était analogue à celui qu'a indiqué M. Chopin (1), c'est-à-dire que nous faisions barboter un volume connu des gaz de combustion dans une quantité déterminée de

(1) *C. R.*, 1918, t. **167**, p. 535.

soude titrée. La proportion de soude carbonatée après passage du courant gazeux mesure le taux d'acide carbonique dans le gaz des fumées; mais alors que M. Chopin détermine le taux de carbonate par une mesure de conductibilité, nous employons le procédé d'analyse physico-chimique décrit plus haut.

Nous opérons sur un litre de gaz qui traverse $71^{cc},5$ de soude à $0^{mol},25$ par litre : cette quantité a été choisie de telle façon que la carbonation est totale lorsqu'il n'y a pas excès d'air dans les gaz du foyer. Après passage du courant gazeux (qui doit durer environ 1/2 heure) on détermine la teneur en carbonate de la liqueur comme il a été dit plus haut en se servant de la courbe $n/4$. On en déduit le taux de $CO^2$.

Nous citerons les résultats obtenus dans trois opérations. Pour deux d'entre elles, on a procédé à un contrôle par dosage direct d'acide carbonique sur la cuve à mercure.

| | Température d'apparition du trouble. | Taux de carbonate. | Taux 0/0 correspondant de $CO^2$ dans le gaz des fumées. | Taux 0/0 de $CO^2$ trouvé par analyse directe. |
|---|---|---|---|---|
| I..... | 41°4 | 26,5 | 5,30 | 5,20 |
| II..... | 39,8 | 23,4 | 4,68 | » |
| III..... | 40,8 | 25,4 | 5,08 | 5,00 |

On peut regarder les chiffres des deux dernières colonnes comme concordants, si l'on remarque que les volumes gazeux n'étaient mesurés que par le volume de liquides écoulés d'un aspirateur, et qu'il n'était pas fait de correction de température. En tous cas, l'exactitude des résultats est très suffisante pour un contrôle industriel, la manipulation est facile, assez rapide, et n'exige pas d'autres instruments que des ballons et un thermomètre.

## N° 44. — Aminoalcools 1.3 à fonction alcoolique secondaire; par M. Ernest FOURNEAU et Mme Pauline RAMART-LUCAS.

(23.5.1919)

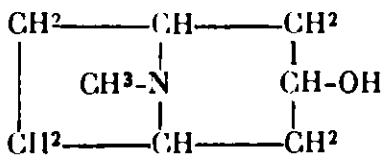
Les aminoalcools dans lesquels les fonctions alcooliques et amines sont éloignées les unes des autres par au moins 1 atome de carbone sont rares, les procédés habituels pour préparer les halohydri-

nes ou les aminoalcools donnant presque toujours, en effet, les dérivés 1.2. Ce n'est que dans des cas exceptionnels (acétonamines, réduction de certains amino-acides et d'aminoacétones, Blaise Wohlgemuth), qu'on a pu obtenir quelques aminoalcools 1.3 et 1.4.

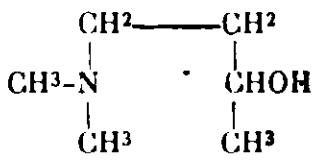
Or, dans un travail sur l'éphédrine synthétique, l'un de nous a décrit une chlorhydrine aromatique : le phénylchloroéthylcarbinol, provenant de l'action de la chloropropaldéhyde sur le bromure de phénylmagnésium. Cette chlorhydrine, qui a pour formule : $C^6H^5.CHOH.CH^2.CH^2Cl$, traitée par les amines, fournit les aminoalcools correspondants. Cette réaction n'avait pas été étendue aux dérivés de la série grasse. Du moins elle n'avait pas été publiée, mais seulement décrite dans un brevet abandonné presque aussitôt à cause de la difficulté de se procurer l'acroléine en quantité suffisante. Si nous avons pu poursuivre ces recherches, c'est grâce à l'obligeance de M. Moureu qui nous a donné des quantités importantes d'acroléine ; nous tenons à le remercier ici.

Nous avons pensé qu'il serait utile de pouvoir comparer l'action physiologique des aminoalcools de la série nouvelle à celle des aminoalcools qui proviennent de la chloracétone (stovaïne).

Les alcamines 1.3 à fonction alcoolique secondaire offrent en outre un intérêt particulier car c'est à cette série qu'appartient la tropacocaïne, dont on peut voir les relations avec les aminoalcools provenant de la chloropropaldéhyde, en comparant les formules suivantes :




Tropine.




Au point de vue chimique, les aminoalcools 1.3 offrent la possibilité de préciser deux particularités des aminoalcools qui permettent, sinon de caractériser exactement la position des fonctions, du moins de décider si elles sont voisines ou non. Cela peut avoir une certaine importance quand il s'agit d'une base naturelle dont on veut faire l'étude. C'est ainsi que, grâce à ces particularités, on aurait pu découvrir, avant toute autre réaction et toute synthèse que, dans la tropacocaïne et la cocaïne, les fonctions alcooliques et aminées étaient éloignées l'une de l'autre par au moins 1 chaînon carboné ; et qu'on peut affirmer, par contre, que dans l'éphédrine, les fonctions sont voisines.

1° Traitons, en effet, un aminoalcool par le chlorure de benzoyle : nous obtenons ainsi le chlorhydrate de l'éther benzoylé. Dans le cas où les fonctions sont voisines ce chlorhydrate est acide au tournesol; dans le cas des aminoalcools qui font l'objet de ce travail et dans le cas de ceux où les fonctions sont encore plus éloignées, il est neutre.

2° Une autre réaction consiste à chauffer l'éther bromoacétylé, ou phénylbromacétylé d'un aminoalcool. Quand les fonctions sont voisines, il se fait quantitativement des corps cycliques cristallisés, que l'un de nous a décrits sous le nom de morpholones. Quand les fonctions sont éloignées, l'éther perd une molécule d'hydracide qui va saturer la fonction aminée et l'on obtient ainsi des corps à fonctions éthyléniques (Wolffenstein). (Par exemple, l'éther chloroatropique de l'atropine donne le chlorhydrate d'apoatropine). Comme nous l'avons dit plus haut ces aminoalcools 1.3 provenant de la chloropropaldéhyde nous ont permis de généraliser ces réactions.

L'action anesthésique des éthers benzoylés des aminoalcools, parait être à peu près équivalente comme intensité à celle des dérivés correspondants du groupe de la stovaïne, mais elle est de moins longue durée.

L'étude comparative des deux séries est confiée à MM. Launoy et Yuhei Fujimori qui publieront prochainement leurs résultats.

*Préparation des chlorhydrines.*

La chloropropaldéhyde 1.3 (obtenue par Grimaux et Adam en saturant l'acroléine par HCl gazeux), fraîchement distillée (P.-E. 50° sous 60 mm.) agit sur les dérivés organo-magnésiens et donne avec de bons rendements les chlorhydrines à fonction alcoolique secondaire.

Exemple : *Chlorodiéthylcarbinol* :

$$CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Dissoudre 24 gr. de magnésium dans 120 gr. de bromure d'éthyle et 350 gr. d'éther anhydre suivant la méthode habituelle. Refroidir fortement la solution par de la glace et y ajouter lentement 90 gr. de chloropropaldéhyde dissoute dans 200 gr. d'éther anhydre. La réaction est violente — On laisse reposer 3 h. à basse température puis on décompose le dérivé magnésien par la

glace et l'acide sulfurique étendu. La chlorhydrine passe dans l'éther et est distillée après évaporation de ce dernier :

P.-E. 83-85° sous 20 mm.
100° sous 60 mm.
173° sous 760 mm.

Liquide incolore à odeur faible d'alcool allylique, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude.

*Dosage du chlore* (par le sodium et l'alcool). — Subst. : 0gr,2305 $NO^3Ag$ *n*/10, 17cc,8 (méthode Volhardt). — Calculé : 28.98. — Trouvé : 29.1.

*Iododiéthylcarbinol* :

$$ICH^2-CH^2-CHOH-CH^2-CH^3$$

Cette iodhydrine est obtenue en chauffant 1 molécule de chlorodiéthylcarbinol avec 1 molécule 1/2 de NaI en solution acétonique.

Bout sans décomposition à 105-108° sous 15 mm.

*Chlorodiéthylacétylcarbinol.* — Se prépare en chauffant pendant 1/2 heure une molécule de chlorure d'acétyle et une molécule de chlorodiéthylcarbinol.

Liquide mobile bouillant à 89° sous 15 mm.

*Chlorodiéthylbenzoylcarbinol.* — Obtenu en distillant un mélange de chlorodiéthylcarbinol et de chlorure de benzoyle. Distille à 168° sous 15 mm.

*Chloroéthylméthylcarbinol* :

$$CH^3-CHOH-CH^2-CH^2Cl$$

Obtenue en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la chloropropaldéhyde, cette chlorhydrine n'est pas tout à fait pure, souillée, comme c'est souvent le cas quand on met en œuvre des iodures, par un peu de iodhydrine. Elle bout vers 70° sous 13 mm. et son identité est établie par sa transformation en aminoalcool (voir plus loin.)

*Chloroéthylpropylcarbinol* :

$$C^3H^7-CHOH-CH^2-CH^2-Cl$$

Bout à 120° sous 35 mm. et à 90-91° sous 13 mm.

Très peu soluble dans l'eau.

*Dosage du chlore.* — Subst. : 0,1600 ; $AgNO^3$.*n*/10 : 11cc,8. — Calculé pour $C^6H^{13}ClO$, Cl = 26. — Trouvé : Cl 26,1.

*Chloroéthylisoamylcarbinol* :

$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^2\text{-}CH^2Cl$$

Bout à 110-115° sous 13 mm. à 128-130° sous 25 mm.

D'une façon générale, ces chlorhydrines se caractérisent par une grande stabilité à la lumière et une pureté absolue, alors que celles qui proviennent de la chloracétone noircissent rapidement et sont rarement pures.

### Préparation des aminoalcools.

Exemple : *Diméthylaminodiéthylcarbinol* :

$$(CH^3)^2NCH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^2H^5$$

Une molécule de chlorhydrine est chauffée en tube scellé pendant 6 heures avec 3 molécules de diméthylamine en solution benzénique à 30 0/0. Après refroidissement, on essore les cristaux de chlorhydrate de diméthylamine et on traite la solution benzénique par de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à franche acidité. La benzine est séparée par décantation et la solution acide est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. La base, mise en liberté par de la soude solide est extraite à l'éther.

Elle distille à 175° à la pression ordinaire et à 97° sous 46 mm.

*Propriétés.* — Liquide à odeur vireuse, très soluble dans l'eau froide et dans l'éther, peu soluble dans l'eau chaude. Base fortement alcaline pouvant être (comme du reste ses homologues) titrée exactement par l'acide sulfurique $n/10$ en présence de tournesol, ce qui constitue un excellent procédé de dosage.

*Dosage acidimétrique.* — Subst. 0gr,3134. — Calculé $SO^4H^2$ $n/10$ 23cc,9. — Trouvé 24cc,2.

Les sels de cette base sont très hygroscopiques et ne peuvent être obtenus cristallisés. Le sel d'or est huileux. L'acide picrique ne donne pas de précipité avec la solution du chlorhydrate de la base.

*Chlorhydrate de diméthylaminodiéthylbenzoylcarbinol* :

$$(CH^3)^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO(COC^6H^5)C^2H^5\text{-}HCl$$

obtenu en mélangeant une molécule de la base précédente avec une molécule de chlorure de benzoyle, en solution dans du benzène. Recristallisé dans l'acétone, il se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques fondant à 120-121°.

*Dosage du chlore* (Volhardt). — Subst. : 0gr,1602; $AgNO^3$.*n*/10, 7cc,48. — Calculé Cl 13,07. — Trouvé Cl 13,12.

*Chlorhydrate de diméthylaminodiéthylparanitrobenzoylcarbinol.* — Aiguilles soyeuses (de l'acétone), P. F. 145-146°.

*Dosage du chlore.* — Par pesée du AgCl. — Calculé Cl, 11.2. — Trouvé Cl, 10.93.

*Diéthylaminodiéthylcarbinol* :

$$(C^2H^5)^2NCH^2-CH^2-CH^2-CHOH-C^2H^5$$

Bout à 76° sous 13 mm., assez soluble dans l'eau froide, peu dans l'eau chaude.

*Chlorhydrate de diéthylaminodiéthylbenzoylcarbinol.* — Recristallisé de l'acétone. Paillettes brillantes hygroscopiques, P. F. 106-107°.

*Dosage du chlore.* — Subst. 0gr,2228; $NO^3Ag$*n*/10, 5cc,95. — Calculé : Cl, 11.85. — Trouvé : 11.91.

*Chlorhydrate de diéthylaminodiéthylméthylcinnamylcarbinol.* — Aiguilles soyeuses (recristallisé dans l'éther acétique), P. F. 136°.

*Diméthylaminoéthylméthylcarbinol* :

$$(CH^3)^2N-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3$$

Bout à 150° sous 760 mm. Soluble dans l'eau à chaud et à froid.

*Titrage.* — Subst. 0gr,1745 $SO^4H^2$*n*/10, 15.05. — Calculé 14.91.

*Chlorhydrate de diméthylaminoéthylméthylbenzoylcarbinol.* — Larges paillettes hygroscopiques (en précipitant une solution acétonique du chlorhydrate par de l'éther anhydre ajouté jusqu'à apparition d'un léger trouble) P. F. 133-134°.

*Dosage du chlore.* — Subst. 0gr,0944 ; $AgNO^3$*n*/10, 5cc,72. — Calculé : Cl, 13.8. — Trouvé : 13.9.

*Diéthylaminoéthylméthylcarbinol.* — Bout à 72° sous 13 mm. mêmes propriétés que la base précédente. Le chlorhydrate du dérivé benzoylé est très hygroscopique et n'a pu être obtenu cristallisé.

*Diméthylaminoéthylpropylcarbinol* :

$$(CH^3)^2N-CH^2-CH^2-CHOH-C^3H^7$$

Bout à 193-194° à 760 mm., assez soluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude.

*Titrage.* — Subst. 0gr,1997 ; $SO^5H^2$, *n*/10 13.8. — Calculé, 13.9

*Chlorhydrate de diméthylaminopropyléthylcinnamylcarbinol.* — Houppes d'aiguilles prismatiques (recristallisé dans l'éther acétique), P. F. 134-135°.

*Dosage du chlore.* — Subst. 0gr,1486; $NO^3$; Ag 4cc,8. — Calculé 11.37. — Trouvé 11.47.

*Diméthylaminoéthylisamylcarbinol.* — Bout à 120° sous 28 mm. très peu soluble à froid, insoluble à chaud.

*Titrage.* — 0gr,2103, subst. 12.05; $SO^4H^2n/10$. — Calculé $SO^4H^2n/10$ : 12.08.

*Chlorhydrate de diméthylaminoéthylisoamylbenzoylcarbinol.* — Fines aiguilles d'un mélange d'acétone et d'éther, fondant à 133-134°.

*Dosage de chlore.* — Subst. 0gr,2218; $NO^3Agn/10$, 7cc,15. — Calculé : Cl 11.32. — Trouvé 11.4.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

**N° 45. — Nouvelle méthode de préparation de quelques corps polynitrés de la série aromatique; par MM. MARQUEYROL et LORIETTE (1).**

(11.6.1915).

La méthode classique pour préparer à partir des phénols les dérivés polynitrés phénoliques (acide picrique, trinitrométacrésol) consiste à sulfoner tout d'abord les phénols correspondants puis à traiter les acides sulfoniques par un mélange nitrant tel que l'on obtient le dérivé trinitré en une seule opération. (Par dinitration du dérivé sulfoné puis remplacement du groupement $SO^3H$ par le groupement $NO^2$).

Cette méthode présente de sérieux inconvénients :

1° Il se produit toujours un dégagement considérable de vapeurs nitreuses;

2° Les proportions d'acide sulfurique et d'acide nitrique employés sont très élevées.

Nous avons eu l'idée d'effectuer la trinitration des dérivés phénolsulfoniques non plus en une seule opération, mais *en 3 phases distinctes*. Nous croyons que les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici sont de nature à intéresser les techniciens.

## I. *Trinitration du phénol.*

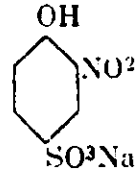
Nous effectuons successivement les opérations suivantes :

1° *Transformation du phénol en parasulfophénol.* — Phénol 1/2

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 171, déposé le 11 juin 1915.

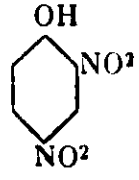
molécule = 47 grammes; acide sulfurique à 94,5 0/0 de $H^2SO^4$ = 65 grammes (chauffage pendant 5 à 6 heures à 125-130°).

2° *Nitration du sel sodique du parasulfophénol.* — On verse le sulfophénol étendu d'eau, refroidi, dans une solution aqueuse froide de 53gr,5 de $NaNO^3$ pur et sec (le volume total ainsi obtenu est égal à 300 cc. environ). La réaction part d'elle-même et s'effectue sans qu'il soit besoin de chauffer. On peut aussi verser la liqueur chaude obtenue en étendant d'eau le sulfophénol dans la solution froide du nitrate de soude. On peut également amorcer la réaction en portant quelques instants le mélange au-dessus d'un bain-marie. On obtient ainsi le corps :

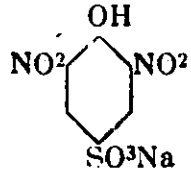



qui cristallise eu très belles aiguilles si l'on abandonne la solution pendant quelques jours dans un endroit frais.

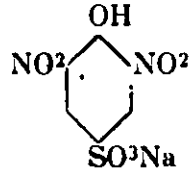
3° On verse dans la solution de $C^6H^3(\underset{1}{OH})(\underset{2}{NO^2})(\underset{4}{SO^3Na})$ une 1/2 molécule de $NO^3H$, soit 31gr,5 sous forme d'acide nitrique à 30°, 36° ou 40° Bé et on chauffe au bain-marie pendant 3 ou 4 heures. Il se produit simultanément dans cette phase de l'opération :




par substitution du groupement $NO^2$ au groupement $SO^3Na$ (environ 20 grammes pour 47 grammes de phénol).




Après refroidissement on filtre pour séparer le dinitrophénol-1.2.4 que l'on peut transformer ultérieurement en acide picrique. On a finalement en solution le corps :



4° A la solution aqueuse de ce corps on ajoute 1 mol. (63 gr.) de $NO^3H$ sous forme d'acide nitrique à 40° Bé par exemple et on porte à l'ébullition (qui a lieu vers 105°). Le groupement $SO^3Na$ est remplacé par le groupement $NO^2$ et on obtient de l'acide picrique très pur avec des rendements très satisfaisants.

L'opération faite comme il vient d'être indiqué, présente les avantages suivants :

1° *Toutes les réactions se font avec une facilité remarquable et avec un dégagement de vapeurs nitreuses nul ou négligeable.*

2° *Les proportions d'acides sulfurique et nitrique employées se rapprochent des proportions théoriquement nécessaires*, et pourraient certainement avec des appareils convenables s'en rapprocher davantage encore. (Emploi en 4° d'une 1/2 molécule de $NO^3H$ au lieu d'une molécule).

On peut d'ailleurs modifier la méthode précédente de manière à la rendre plus pratique. Par exemple, on mettra à profit l'élévation de température provoquée par la mononitration (2°) pour réaliser l'opération décrite en (3°) sans être obligé d'avoir recours à un chauffage extérieur. On pourra également faire la transformation décrite en (4°) au moyen d'acide sulfurique et de nitrate de soude.

## II. *Nitration des crésols.*

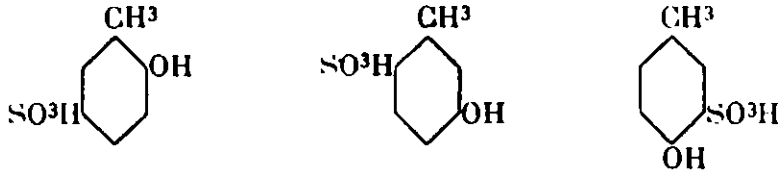
Le principe qui consiste à effectuer une polynitration en plusieurs phases distinctes fournit des résultats très intéressants quand on l'applique à la nitration des crésols. On sait que les crésols ordinaires sont des mélanges qui renferment des proportions variables d'ortho, de méta et de paracrésol. Par la nitration de ces mélanges, telle qu'elle est faite habituellement pour la préparation du trinitrométacrésol on brûle l'ortho et le paracrésol. Il résulte de ce fait un véritable gaspillage d'acide nitrique et des difficultés considérables à obtenir du trinitrométacrésol pur, surtout quand on nitre des crésols à teneur peu élevée en métacrésol.

Ces considérations montrent l'intérêt que présente l'obtention du métacrésol pur ou tout au moins l'enrichissement des crésols ordinaires en métacrésol.

La méthode que nous décrivons résout le problème d'une manière *simple et économique en réalisant à la fois la séparation et la nitration des crésols.*

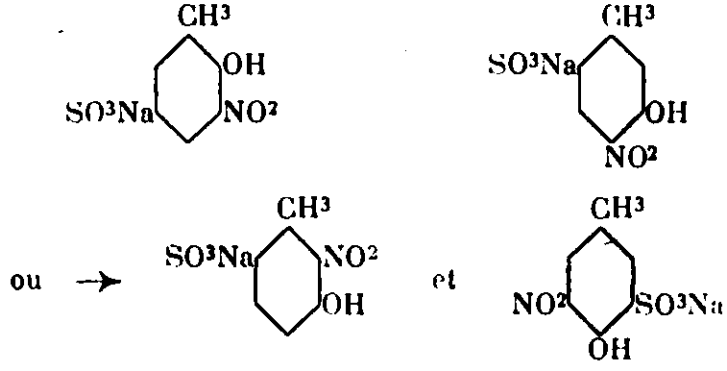
*Principe.* — On obtient en sulfonant à la température du bain-

marie un crésol commercial les acides suivants :

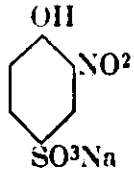



Faisons, en opérant exactement comme nous l'avons indiqué pour le phénol, les dérivés mononitrés des sels de Na des acides.

Nous aurons :

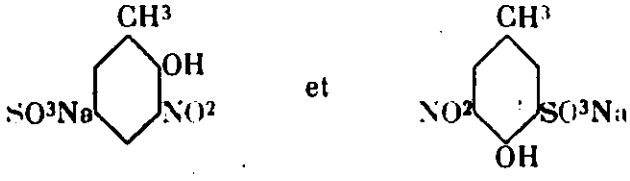



Traitons ces composés par l'acide nitrique de la même manière que nous avons traité le sel :




L'ortho et le paracrésol ne peuvent ici fournir que des dérivés dinitrés.

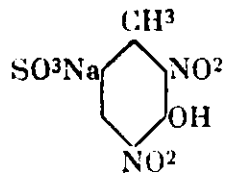
Les corps :




se transforment en :

insolubles dans l'eau.

Les sels de Na des acides mononitrosulfoniquos du métacrésol se transformeront en :

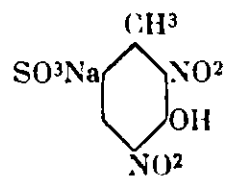



soluble dans l'eau.

Nous obtiendrons donc ainsi :

1° Un mélange de dinitroortho et dinitroparacrésol ;

2° Le sel :




que l'on transformera en trinitrométacrésol par ébullition avec de l'acide nitrique.

Nos expériences ont prouvé l'exactitude de ces considérations théoriques.

Nous avons observé :

1° Que la réaction de mononitration s'amorce d'elle-même à froid et la température du liquide s'élève jusqu'à 90° environ.

2° Quand la température du liquide est descendue à 60° environ, il suffit d'ajouter la quantité de $NO^3H$ théoriquement nécessaire pour que la dinitration s'effectue sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un chauffage extérieur.

3° Quand on traite un crésol exempt d'orthocrésol, c'est-à-dire un crésol qui a subi des traitements de purification, le dinitroparacrésol obtenu est souvent cristallisé. Il suffit pour le purifier de le laver avec une petite quantité d'alcool.

Quand on traite un crésol brut renfermant avec différentes impuretés, des proportions notables d'orthocrésol, on obtient en général un gâteau huileux qu'on peut également purifier par lavage à l'alcool. Ces produits dinitrés renferment probablement aussi une petite quantité de dérivés mononitrés (scission d'un groupement $SO^3Na$ qui n'est pas remplacé en même temps par un groupement $NO^2$). Nous étudions également les conditions de rendements maximum en dinitro et trinitrométacrésol.

4° Dans tous les cas le trinitrométacrésol obtenu est pur.

*Remarque.* — La méthode précédente constitue au point de vue de la fabrication des explosifs une véritable méthode de séparation

du métacrésol de ses deux isomères. Le procédé est peu coûteux et paraît facile à appliquer. Il serait peut-être possible de réaliser des séparations plus complètes en utilisant les faits suivants :

1° Le mononitrosulfonate de K du paracrésol est peu soluble dans l'eau et il se fait à froid à la température de 14-15°.

2° Le mononitrosulfonate de K de l'orthocrésol est peu soluble dans l'eau, il ne se fait pas à froid mais seulement vers 50°.

3° Le mononitrosulfonate de K du métacrésol est soluble dans l'eau et il ne se fait que vers 60°.

Paris, 11 juin 1915.

## N° 46. — Préparation du dinitrophénol-1.2.4 par nitration directe du phénol (1) ; par MM. MARQUEYROL et LORIETTE.

(7.7.1915).

A notre connaissance la littérature chimique n'indique pas de méthode de préparation directe du dinitrophénol-1.2.4 par nitration du phénol au moyen de mélanges sulfonitriques.

Nous croyons donc devoir décrire brièvement le mode opératoire auquel nous sommes arrivés au cours d'une étude sur la préparation du dinitrophénol-1.2.4.

A 1 molécule (94 gr.) de phénol on ajoute 30 gr. d'eau. On obtient ainsi un liquide qui peut être coulé facilement dans le bain de nitration.

On fait couler lentement ce liquide dans le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Acide sulfurique à 53°Bé..... | 632 gr. soit 400 cc. |
| Acide nitrique à 36°Bé..... | 270 cc. (soit 3 mol. $NO^3H$). |

Ce mélange est agité mécaniquement et sa température pendant le coulage ne doit pas dépasser 30°.

Le coulage terminé (il demande 1 h. 1/2 à 2 heures) on supprime la réfrigération et l'agitateur continuant à tourner on laisse la température s'élever d'elle-même. Elle atteint 90 à 100°. Le liquide très fortement coloré au début s'éclaircit et on a de petits grains jaune clair de dinitrophénol-1.2.4 qui se lavent facilement.

On obtient pour 94 gr. de phénol, environ 130 gr. d'un produit fondant à 101-103° que l'on peut purifier soit en passant par le dinitrophénate de sodium, soit en employant un dissolvant approprié.

Paris, 6 septembre 1915.

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 173, déposé le 7 septembre 1915.

**N° 47. — Contribution à l'étude de la fabrication de l'acide picrique (i^re note) (i); par MM. M. MARQUEYROL et P. LORIETTE.**

(14.4.1916)

*Considérations générales.* — Les rendements moyens en acide picrique obtenus actuellement en fabrication courante ne paraissent guère dépasser 175 d'acide picrique pour 100 de phénol, le rendement théorique étant 243.

La différence considérable qui existe entre le rendement théorique et les rendements industriels a été jusqu'ici attribuée par les techniciens à des pertes dues à l'oxydation des acides phénosulfoniques ou nitrophénol-sulfoniques par l'acide nitrique employé en grand excès, ce grand excès étant d'ailleurs nécessaire pour obtenir de l'acide picrique exempt de dérivés moins nitrés (*Escales*, Nitrosprengstoffe, p. 178).

L'étude de la nitration du phénol par phases successives (2), nous avait amenés à penser que cette hypothèse est inexacte et que les pertes sont dues surtout à ce fait qu'il reste dans les eaux mères une proportion plus ou moins grande d'acides dinitrophénosulfoniques qui n'ont pas été transformés en acide picrique.

Il était indispensable de vérifier que notre hypothèse était exacte pour pouvoir orienter dans le sens convenable des recherches ayant pour but d'améliorer les rendements. Nous avons alors, attaquant directement le problème, entrepris l'étude des produits contenus dans les eaux mères qui nous ont été fournies par une usine fabriquant de l'acide picrique.

La présente note comprend 2 parties :

*Première partie.* — Etude des eaux mères de l'usine.

*Deuxième partie.* — Utilisation des résultats de cette étude pour l'établissement de modifications permettant d'augmenter les rendements.

## *Première partie.*

*Etude des eaux mères obtenues dans la fabrication de l'acide picrique.* — 15 litres d'eaux mères ont été neutralisés à froid par du carbonate de chaux pur. Le liquide a été séparé par filtration à la trompe du précipité de sulfate de chaux et de l'excès de carbo-

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 177, déposé le 14 avril 1916.

(2) Pli cacheté déposé à la Société chimique le 11 juin 1915; ce *Bull.*, p. 370.

nate de chaux. La solution obtenue a été concentrée au bain-marie et débarrassée par une série de cristallisations fractionnées de la totalité du sulfate neutre de soude qu'elle renfermait.

Ces opérations sont longues car le sulfate de soude entraine toujours avec lui des quantités plus ou moins grandes de sels organiques et il est nécessaire de procéder à de très nombreuses recristallisations pour ne pas perdre, de ce fait, la totalité de ces sels organiques. Il faut vérifier à chaque fois, avant de se débarrasser des cristaux de sulfate de soude, que ce sel ne renferme plus qu'une très faible proportion de produits organiques. Malgré ces précautions, il est évident que ces séparations ne sauraient être regardées comme quantitatives et que les quantités de sels organiques obtenues doivent être considérées comme des minima.

Nous sommes arrivés ainsi, après un long travail dont il nous parait inutile d'indiquer les détails, à obtenir 5 fractions exemptes de sulfate de sodium, ou n'en renfermant que des traces, et dont la somme représente environ 25 gr. de sels pour 100 gr. de phénol.

Nous avons alors procédé à l'analyse complète de ces différentes fractions.

*Principe de la méthode analytique employée.* — Nous avons dû d'abord étudier un procédé d'analyse pour les fractions que nous avions obtenues ; nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante :

1° *L'acide sulfurique minéral* est dosé par la méthode ordinaire (Précipitation au $BaCl^2$) ;

2° *On dose le soufre total, minéral et organique.* — Pour cela le produit à analyser est traité au bain de sable par $NO^3H$ à 40° Bé et $KClO^3$. Au bout de quelques heures la matière organique est complètement oxydée et la liqueur devient incolore. On évapore alors à sec, puis on reprend le résidu par un excès d'HCl et on dose l'acide sulfurique en le précipitant par le chlorure de baryum.

On a vérifié l'exactitude de cette méthode en comparant les résultats qu'elle a donnés avec une des fractions à ceux obtenus avec la même fraction par la méthode de Carius.

*Remarque.* — Il paraît très difficile de doser l'acide sulfurique total en oxydant la matière par le mélange ($KNO^3 + Na^2CO^3$) fondu car il y a toujours déflagration et pertes de matières ;

3° *On dose les métaux à l'état de sulfate.* — A cet effet 1 gr. de matière est humectée avec 1 à 2 cc. d'$H^2SO^4$ dans une capsule de platine. On chauffe d'abord doucement, la capsule étant munie de son couvercle, puis on porte au rouge. On obtient ainsi les métaux

à l'état de sulfates que l'on pèse. On dose ensuite l'acide sulfurique de ces sulfates.

Ce dosage d'acide sulfurique dans les sulfates a une importance considérable car une certaine proportion des acides nitrophénolsulfoniques n'est pas constituée par des acides disodiques (c'est-à-dire des acides dans lesquels l'H du groupe phénolique et l'H du groupe $SO^3H$ sont tous deux remplacés par Na) mais des sels mixtes dans lesquels un de ces H est remplacé par Na et l'autre par K. Ce potassium provient des sels de potassium contenus dans le nitrate de soude et la formation des sels mixtes est due à leur solubilité très faible. Ce dosage d'acide sulfurique dans les sulfates permet de calculer le poids moléculaire moyen du métal qui entre dans les sels des différentes fractions ; il est nécessaire de tenir compte de ce poids moléculaire moyen pour vérifier l'exactitude des analyses ;

4° *L'acide nitrique minéral est dosé par la méthode nitrométrique.* — Les méthodes par réduction sont ici inapplicables, les dérivés nitrés fournissant toujours une petite quantité d'ammoniaque ;

5° *L'azote total a été dosé par la méthode Kjeldahl modifiée* ;

6° *On a recherché et dosé le chlore* ;

7° Les *sels des nitrophénols ont été recherchés et dosés* en acidifiant la solution aqueuse des produits, épuisant à la benzine, évaporant la benzine, pesant et caractérisant par son point de fusion, le résidu de cette évaporation.

Pour plus de sûreté chaque analyse a été faite en triple. Il serait trop long de donner les résultats détaillés des analyses qui ont été ainsi effectuées. Nous indiquons seulement les compositions centésimales auxquelles ces analyses nous ont conduits pour les cinq fractions.

*Fraction 1.* — Cette fraction est constituée par du dinitrophénol-sulfonate mixte pur de K et de Na.

On a vérifié la présence de K et de Na et dosé directement ces 2 métaux. Le potassium a été séparé et dosé à l'état de perchlorate et le sodium à l'état de sulfate.

*Fraction 2* :

| | |
|---|---|
| Dinitrosulfonate | 75.1 |
| Sulfate | 2.1 |
| Nitrate | 1.2 |
| Perchlorate | 10.2 |
| Picrate | 11.4 |
| | 100.0 |

(Le poids moléculaire moyen des métaux, supposés monoatomiques est égal à 24,4, c'est-à-dire que l'on a affaire à du Na mélangé d'un peu de K).

*Fraction 3* :

| | |
|---|---|
| Dinitrosulfonate | 73.6 |
| Sulfate | 1.7 |
| Picrate | 24.7 |
| | 100.0 |

(Poids moléculaire moyen des métaux = 26.4)

*Fraction 4* :

| | |
|---|---|
| Dinitrosulfonate de K | 1.8 |
| Sulfate de K | 2.3 |
| Picrate de K | 95.9 |
| | 100.0 |

*Fraction 5* :

| | |
|---|---|
| Dinitrosulfonate de Na | 50.8 |
| Nitrate de Na | 41.8 |
| Picrate de Na | 7.4 |

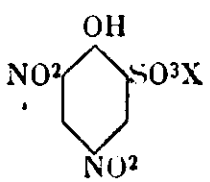
*Ces résultats montrent qu'une proportion considérable de phénol non transformé en acide picrique se retrouve dans les eaux mères sous forme de dinitrosulfonate.*

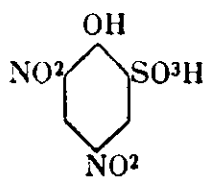
Nous avons déterminé pour la fraction 1, qui est la plus importante, la constitution de ce dinitrosulfonate. Pour cela on a chauffé en tube scellé à 170° :

| | |
|---|---|
| Dinitrosulfonate de la fraction I | 3gr,08 |
| HCl à 22° B. | 4 |
| $H^2O$ | 50 |

On a ainsi obtenu 1gr,44 de *dinitrophénol-1.2.4* (théorie 1gr,84).

On a donc affaire au :




Dinitrophénolorthosulfonate et à l'acide dinitrophénolorthosulfonique.

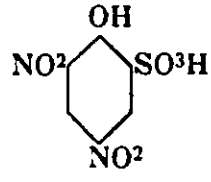
A titre de renseignement nous avons dosé également l'acide oxalique dans les eaux mères. On a trouvé $8^{gr},34$-$8^{gr},32$-$9^{gr},48$. Moyenne : $8^{gr},71$ de $(COOH)^2$, $2H^2O$ par litre (c'est-à-dire correspondant à 100 gr. de phénol environ).

Ce dosage s'effectue en reprenant par l'eau légèrement chlorhydrique le précipité de $CaSO^4$ obtenu en neutralisant les eaux mères par $CaCO^3$. La liqueur chlorhydrique claire obtenue est précipitée par l'ammoniaque et l'acide oxalique dosé dans le précipité, en solution sulfurique, par le permanganate.

## *Deuxième partie.*

*Utilisation des résultats obtenus pour l'établissement de modifications permettant d'augmenter les rendements.* — Les résultats qui précèdent donnent lieu aux observations suivantes :

1° Une partie importante du phénol non transformé en acide picrique se retrouve dans les eaux mères sous forme de sels de acide dinitrophènolsulfonique :




Il semble donc que l'on rencontre une difficulté assez sérieuse (1) à passer de ces sels à l'acide picrique et on est amené à se demander si en modifiant la température de sulfonation du phénol, il ne serait pas possible de remplacer ces sels par des isomères plus aciles à transformer en acide picrique. Cette question qui est provoquée par des résultats purement expérimentaux est indépendante de toute considération théorique sur les réactions qui se produisent d'abord pendant la sulfonation du phénol puis à partir du phénol mono ou disulfoné au cours de la nitration. En un mot nous nous demandons simplement s'il n'est pas possible de modifier le résultat final en agissant sur la température de sulfonation mais sans chercher pour l'instant à étudier les changements qui peuvent se produire de ce fait dans les réactions intermédiaires;

2° Il est certain, en tout cas, que la présence d'une quantité importante de sels de l'acide dinitrophénolsulfonique prouve que

(1) A l'usine où ces eaux mères ont été prélevées la température pendant la nitration atteint 125-130°.

l'on n'a pas maintenu assez longtemps les produits de la réaction à une température suffisamment élevée. Il y a donc lieu d'examiner comment doit être maintenue la température dans les opérations de nitration pour qu'on ne retrouve plus dans les eaux mères qu'une très faible proportion d'acides dinitrophénolsulfoniques.

Nous avons adopté pour nos essais la température de 110° parce que des essais préliminaires nous avaient montré qu'à cette température les acides dinitrophénolsulfoniques sont transformés assez rapidement en acide picrique et qu'il ne se forme qu'une quantité très faible d'acide oxalique.

Les observations précédentes nous ont amenés à faire 4 séries d'expériences distinctes :

I. Nitration par la méthode habituelle, le sulfo employé étant obtenu en chauffant l'acide sulfurique et le phénol pendant 6 heures au bain-marie.

II. Comme I mais le coulage du sulfo étant terminé on maintient pendant un certain temps à 110° les produits de cette réaction.

III. Nitration par la méthode habituelle, le sulfo employé étant obtenu en chauffant l'acide sulfurique et le phénol pendant 6 heures à 125°.

IV. Comme III mais le coulage du sulfo étant terminé on maintient pendant un certain temps à 110° les produits de cette réaction.

Pour tous ces essais nous avons utilisé de l'*acide sulfurique ordinaire à 92.75 0/0 d'$H^2SO^4$*, laissant volontairement de côté pour l'instant la question de l'emploi d'acides plus concentrés que nous étudions.

Le dosage utilisé est le suivant :

| | |
|---|---|
| Phénol | 100 |
| Acide sulfurique (92.75 0/0 $H^2SO^4$) | 600 |
| Nitrate de soude | 300 |
| Petites eaux (acide nitrique à 30° B.) | 410 |

Le phénol qui a servi pour tous ces essais a un point de solidification de 40°,6.

Le tableau ci-dessous indique les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici :

| Numéro des essais. | Mode opératoire. | Rendements. | Acide picrique correspondant au dinitrosulfonate des eaux-mères (1). |
|---|---|---|---|
| 1 | Le sulfo est fait à la façon ordinaire par chauffage de 6 heures au bain-marie. Le coulage dure 1 h. 1/2, la température de la réaction monte à 110-112°. On abandonne 6 heures, puis on noye avec 1500 d'$H^2O$. On essore et on lave avec 1000 d'$H^2O$. | 177 gr | 26,5 gr |
| 2 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°. L'opération est conduite comme I. | 187 | 18,1 |
| 3 | Même opération que I. | 176 | 22,9 |
| 4 | Le sulfo est chauffé 9 heures à 125°. Quand le coulage est terminé, on porte le ballon dans une étuve à 110° (intérieur) ou on l'abandonne pendant 6 heures. Le reste de l'opération est conduit comme I. | 191 | 2,1 |
| 5 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°. Le reste de l'opération est conduit comme I. | 191 | 12,3 |
| 6 | Même opération que I. | 176,5 | 18,40 |
| 7 | Le sulfo est chauffé 9 heures au bain-marie, puis le coulage du sulfo étant terminé, on porte le ballon dans une étuve à 110° (intérieur) où on l'abandonne 6 heures. Le reste de l'opéra- est conduit comme I. | 194 | 1,25 |
| 8 | Le sulfo est chauffé 9 heures à 125°. L'opération est conduité comme I. | 187 | 19,76 |

(1) Par eaux mères on entend le liquide obtenu après noyage avec 1500 cc. d'$H^2O$. Ces eaux mères ne comprennent pas les 1000 cc. d'eaux de lavages.

| Numéro des essais. | Mode opératoire. | Rendements. | Acide picrique correspondant au dinitrosulfonate des eaux-mères. |
|---|---|---|---|
| 9 | Le sulfo est chauffé 9 heures à 125°, le coulage du sulfo étant terminé, on porte le ballon dans une étuve à 110° (intérieur) où on l'abandonne 6 heures. Le reste de l'opération est conduit comme I. | 192gr | 0gr,49 |
| 10 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°, puis 4 heures à 150°. L'opération est conduite comme I. | 185 | 11,8 |
| 11 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°, puis 4 heures à 150°. L'opération est conduite à la façon ordinaire mais le coulage du sulfo étant terminé, on porte le ballon dans une étuve à 110° (intérieur) où on l'abandonne 6 heures. On termine comme pour I. | 190 | 0,98 |
| 12 | Même opération que 1. | 176,5 | 22,22 |
| 13 | Le sulfo est chauffé 6 heures au bain-marie, puis le coulage étant terminé, on porte 3 heures à 110° et on termine comme pour I. | 195 | 0,58 |
| 14 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°. L'opération est conduite comme I. | 185 | 7,56 |
| 15 | Le sulfo est chauffé 5 heures à 125°, puis la nitration étant terminée, on porte 3 heures à 110° et on termine comme I. | 194,5 | 1,05 |

L'acide picrique obtenu dans tous les essais avait un point de solidification variant de 120°,6 à 120°,8.

*Dans tous ces essais on n'a pas tenu compte de l'acide picrique*

*entraîné dans les eaux mères et les eaux de lavages qui peut être récupéré en partie.*

CONCLUSIONS.

Il résulte des chiffres de ce tableau :

1° Qu'il n'y a pas intérêt lorsqu'on chauffe à 110°, après avoir nitré à la façon ordinaire, de sulfoner à 125° ou à 150°. Il suffit de sulfoner à la manière ordinaire.

Au contraire si, après nitration on ne soumet pas le mélange à un chauffage supplémentaire à 110°, les rendements paraissent plus élevés avec un sulfo fait à 125° qu'avec un sulfo fait à 100°, mais on n'atteint pas toutefois dans ce cas les rendements élevés que fournit un chauffage supplémentaire à 110° ;

2° On voit que si l'on admet que les eaux mères peuvent fournir une récupération de 5 0/0 du poids de l'acide picrique obtenu dans une opération, on aura pratiquement des rendements de 200 à 205 0/0.

Tout artifice d'opération permettant de prolonger la durée pendant laquelle les produits de la réaction sont maintenus à une température voisine de 110° améliorera les rendements (addition supplémentaire d'acide sulfurique, chauffage, etc.) ;

3° Industriellement il semble possible, étant donné la durée assez courte du chauffage complémentaire à 110°, de se placer dans les conditions où nous avons opéré.

La nitration en grandes masses dans des cuves parait permettre, en particulier, de réaliser pratiquement ces conditions.

Nous croyons d'ailleurs, qu'il ne faut pas trop dépasser 110-112° pour ne pas provoquer une oxydation notable.

Ces essais seront continués.

Paris, le 2 avril 1916.

## N° 48. — Sur les acidylsemicarbazides et les acidylhydroxamides (rectification); par M. J. BOUGAULT.

(11.4.1919).

J'ai le regret d'apporter une rectification à mes communications sur les acidylsemicarbazides et les acidylhydroxamides (1).

Cette rectification, motivée par une erreur d'analyse, est assez importante, elle n'en est que plus nécessaire.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1917, (4), t. **21**, p. 182; *C. R.*, 1916, t. **163**, p. 237 et 305; 1917, t. **164**, p. 820; t. **165**, p. 592.

J'avais annoncé que l'action de l'iode et du carbonate de sodium sur les semicarbazones des acides α-cétoniques donnent des composés que j'ai décrits, et auxquels j'ai attribué la constitution d'acidylsemicarbazides :

$$R.CO.NH.NH.CO.NH^2$$

Un seul de ces composés avait été analysé et c'est en m'appuyant sur cette unique analyse que j'avais admis la constitution ci-dessus, qui s'accordait d'ailleurs avec les produits d'hydrolyse par les acides et les alcalis.

C'est également par raison d'analogie que j'avais admis, pour les corps obtenus à partir des oximes d'acides α-céloniques, la constitution d'acidylhydroxamides :

$$R.CO.NHOH$$

En fait, l'analogie dans la composition existe bien, mais malheureusement la seule analyse sur laquelle repose cet ensemble de déductions est erronée, de telle sorte que les formules de tous ces corps sont inexactes et inexactes au même degré. Les formules vraies diffèrent de celles annoncées par une molécule d'eau en moins.

Il en résulte les modifications suivantes :

| Le soi-disant acidylsemicarbazide dérivant de : | fondant à : | a la composition : |
|---|---|---|
| L'acide phénylglyoxylique..... | 240° | $C^6H^5.C^2N^3OH^2$ |
| L'acide phénylpyruvique..... | 156 | $C^6H^5.CH^2.C^2N^3OH^2$ |
| L'acide benzylpyruvique..... | 192 | $C^6H^5.CH^2.CH^2.C^2N^3OH^2$ |
| L'acide triméthylpyruvique..... | 215 | $(CH^3)^3.C.C^2H^3OH^2$ |
| L'α-oxo-β-phénylbutyrolactone .. | 230 | $C^{14}H^{11}.C^2N^3OH^2$ |
| **Le soi-disant acidylhydroxamide dérivant de :** | **fondant à :** | **a la composition :** |
| L'acide phénylglyoxalique..... | 118° | $C^6H^5.CON$ |
| L'acide phénylpyruvique..... | 75 | $C^6H^5.CH^2.CON$ |

En reprenant récemment l'étude de ces corps, en collaboration avec M. P. Robin, nous nous sommes aperçus de l'erreur que cette note a pour but de réparer.

Nous nous étions proposés d'arriver à ces acidylsemicarbazides

en partant, non plus des semicarbazones d'acides α-cétoniques, mais des semicarbazones des aldéhydes contenant un atome de carbone de moins; c'est-à-dire que la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque devait nous donner le même corps que la semicarbazone de l'acide phénylglyoxylique. L'expérience a confirmé nos prévisions dans ce cas et quelques autres analogues; et c'est en analysant, dans un but de contrôle, les corps obtenus, que nous avons reconnu l'erreur signalée plus haut.

La composition de ces corps, ainsi modifiée, comporte naturellement une autre interprétation de la constitution.

Nous avons reconnu que les soi-disant acidylhydroxamides sont identiques aux peroxydes de dicétones-α; ainsi le composé, fondant à 118°, obtenu par l'action de l'iode et du carbonate de soude sur l'oxime de l'acide phénylglyoxylique, et qui répond à la composition centésimale $C^6H^5.CON$ donnée plus haut, a, en réalité, une formule double; nous l'avons identifié avec le peroxyde de diphénylglyoxime (I) considéré encore comme étant le diphénylfuroxane (II).

Pour les soi-disant acidylsemicarbazides nous n'avons jusqu'ici aucun schéma définitif à proposer; nous attendons l'achèvement des expériences en cours.

## N° 49. — Alcoolyse des baumes; par MM. Ernest FOURNEAU et Mario CRESPO (Travail préliminaire).

(23.5.1919.)

L'alcoolyse des graisses a donné, entre les mains de M. Haller de si précieux renseignements sur la constitution des matières grasses et, d'autre part elle est d'un emploi si commode, que nous avons eu l'idée de l'utiliser pour l'analyse des baumes. Ces derniers sont constitués, on le sait, par un mélange de résines plus ou moins hydrolysables et d'éthers volatils, qui sont, eux, aisément saponifiés par les alcalis. Ces éthers sont formés presque entièrement par des combinaisons, variables suivant les baumes, des acides benzoïque et cinnamique avec les alcools benzylique et cinnamique.

Déjà Tschirch avait utilisé pour la séparation des acides con-

tenus dans les baumes le fractionnement de leurs éthers méthyliques ou éthyliques mais toujours il avait, au préalable, saponifié les baumes par les alcalis, ce qui ne laissait pas d'occasionner des pertes, compensées, il est vrai, par le fait que les résines sont susceptibles de libérer par les alcalis une fraction des acides qui entrent dans leur composition.

L'alcoolyse des baumes ne touche pas aux résines, du moins dans les conditions où nous nous plaçons, elle offre tous les avantages de l'alcoolyse des graisses, c'est-à-dire rapidité d'exécution, propreté des opérations, isolement facile des acides à l'état d'éthers.

Nous avons alcoolysé les quatre baumes suivants : Storax, benjoin, tolu, pérou.

*Baume du Pérou.* — 200 gr. de baume sont chauffés à l'ébullition pendant 6 heures, avec 200 gr. d'alcool contenant 6 gr. d'acide chlorhydrique gazeux (1). On neutralise par 7 gr. de carbonate de soude et on entraine par la vapeur. Les éthers entraînés sont extraits par l'éther sulfurique, la solution est desséchée par du chlorure de calcium, le solvant est distillé ; le résidu, distillé dans le vide sous 15 mm., donne les fractions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 1° De 67 à 87° | 15 gr | $n_D^{12} = 1,5240$ |
| 2° De 87 à 97° | 10 | |
| 3° De 97 à 105° | 17 | $n_D^{12} = 1,5100$ |
| 4° De 105 à 134° | 9 | |
| 5° De 135 à 145° | 25 | |

Dans la fraction *1*, on peut caractériser, après saponification par la soude alcoolique, une très petite quantité d'acide benzoïque. Une partie de cette fraction est insaponifiable, elle est constituée par du styrol, caractérisé par son odeur, son point d'ébullition, sa réaction avec l'acide nitrique, sa résinification par l'acide sulfurique par la décoloration du brome en solution chloroformée.

Les fractions *2* et *3* donnent surtout de l'acide benzoïque et un résidu insaponifiable de styrol.

La fraction *4* donne un mélange d'acide benzoïque et d'acide cinnamique.

La fraction *5* donne de l'acide cinnamique pur et une petite quantité de résidu insaponifiable.

(1) Si on sature la solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, tout l'alcool benzylique se retrouve à l'état de chlorure de benzyle.

La distillation de ces diverses fractions laisse un résidu qui bout beaucoup plus haut et qui, par hydrolyse donne un peu d'acide cinnamique et un résidu insaponifiable qui ressemble beaucoup à celui de la fraction n° 5, il se caractérise par ses propriétés physiques, son action sur l'acide nitrique et sur le brome comme un alcool terpénique; il est possible que ce soit le péruviol décrit par Thoms, mais il se rencontre en quantité tellement faible qu'on ne peut en faire l'étude.

*Baume de Tolu.* — On fait bouillir à reflux un mélange de 500 gr. d'alcool à 96°, de 250 gr. de baume de tolu et 15 gr. d'acide chlorhydrique gazeux, pendant 6 heures. On ajoute 20 gr. de carbonate de soude dissous dans une très petite quantité d'eau et on a soin de laisser le liquide légèrement acide. On entraîne par la vapeur d'eau; les éthers se séparent par décantation, on les extrait par l'éther. La solution est séchée sur du chlorure de calcium, l'éther est distillé et le résidu fractionné sous 18 mm. On recueille 4 fractions :

| | gr. |
|---|---|
| 1° Au-dessous de 100° | 7 |
| 2° Au-dessous de 100 à 104° | 15 |
| 3° Au-dessous de 104 à 115° | 7 |
| 4° Vers 145° | 19 |

La fraction *2* se caractérise comme du *benzoate d'éthyle* par son indice de réfraction : $n^{12} = 1,5105$ et par le point de fusion de l'acide qui est obtenu après saponification de cette portion par l'éthylate de sodium; cet acide fondant à 119-120°.

La 4e fraction a été caractérisée comme *cinnamate d'éthyle*, indice de réfraction $n^{12} = 1,5618$. (Les tables de Landolt indiquent $n_D^{20} = 1,5598$), l'hydrolyse de cette portion donne de l'acide cinnamique dont le point de fusion, sans aucune recristallisation est 132-134°.

La fraction *1* est constituée par un mélange d'un carbure terpénique (tolène) et de benzoate d'éthyle dont la saponification fournit un acide fondant directement à 119-121°.

La fraction *3* est un mélange de benzoate et de cinnamate d'éthyle qui, par saponification donne un mélange des acides cinnamiques et benzoïques qu'on sépare par cristallisation dans l'eau.

*Storax.* — On chauffe à reflux un mélange de 200 gr. de baume storax, 200 gr. d'alcool et 6 gr. d'acide chlorhydrique gazeux pendant 6 heures, on neutralise par 7 gr. de carbonate de soude

et on entraine à la vapeur d'eau. On obtient 2 fractions sous 14 mm.

| | | |
|---|---|---|
| 1° De 117 à 135°..... | 5 gr | $n_D^{12} = 1,5447$ |
| 2° De 135 à 142°..... | 2 | $n_D^{12} = 1,5502$ |

Comme on le voit par les points d'ébullition des éthers, ces baumes ne contiennent pas d'acide benzoïque. La saponification de la fraction *1* donne de l'acide cinnamique. fondant à état brut à 133°, et de l'alcool qu'on caractérise comme l'alcool cinnamique par son dibromure qui fond à 69° par une seule recristallisation dans l'alcool.

La fraction *2* est constituée par du cinnamate d'éthyle pur, comme l'indique l'indice de réfraction. Les résultats obtenus par l'alcoolyse du storax sont intéressants en ce qu'ils démontrent que ce baume ne contient que de l'acide cinnamique et de l'alcool cinnamique; l'acide benzoïque et l'alcool benzylique manquent complètement. C'est une confirmation de l'hypothèse pour expliquer le mécanisme de la formation des éthers dans les baumes. Si la réaction dans les plantes passe par les phases : phénylalanine, acide cinnamique, benzaldéhyde, alcool benzylique et acide benzoïque, nous devons trouver le baume storax dans une plante où les réactions ne dépassent pas le second terme et où le processus d'oxydation fournissant l'aldéhyde benzoïque ne se produit pas.

*Benjoin.* — L'alcoolyse de 200 gr. de benjoin donne les fractions suivantes sous 13 mm. :

| | | |
|---|---|---|
| 1° De 90 à 95°..... | 6 gr | $n_D^{14} = 1,5096$ |
| 2° De 95 à 140°..... | 3 | |
| 3° De 140 à 141°..... | 2,50 | $n_D^{14} = 1,5592$ |

La première fraction ne donne que de l'acide benzoïque, la 3° de l'acide cinnamique, et la 2° un mélange des deux acides.

(Laboratoire de chimie thérapeutique. Institut Pasteur, Paris.)

(Laboratorio de la Junta para ampliaciones de Estudios, Madrid.)

# BIBLIOGRAPHIE

**Exploitation industrielle de la tourbe**, par **Ch. Van ECKE**. Vol. in-8° de 370 pages, Libr. Dunod et Pinat.

Cet ouvrage débute par une étude des tourbières, de leur formation et de leur classification, puis indique les propriétés physiques de la tourbe et sa composition. Il expose ensuite les divers moyens employés pour la recherche et l'exploitation des gisements de tourbe, le séchage, la confection des briquettes et des agglomérés, etc. La carbonisation est étudiée avec soin, ainsi que les applications de la tourbe au chauffage. Un chapitre spécial est consacré à la tourbe litière et aux divers emplois de la tourbe (bois de tourbe, tourbe textile, alcool de tourbe, papier de tourbe, etc.). Le livre de M. Van Ecke, très pratique, rendra de grands services à tous ceux qui cherchent à pallier à la pénurie de houille en utilisant les divers autres combustibles.

P. CARRÉ.

---

**Théorie et pratique du séchage industriel**; par **Paul RAZOUS**; (deuxième édition), Dunot et Pinat, éditeurs; Paris **1919**.

L'industrie du séchage comporte un très grand nombre d'applications; elle s'adresse aux substances les plus variées: produits naturels inorganiques, produits minéraux d'industrie, produits organiques, matières alimentaires. Cette industrie réclame autant de modalités qu'il existe de cas différents.

Dans l'ouvrage de M. Paul Razous, écrit avec beaucoup de méthode, l'auteur expose d'abord les principes généraux du séchage. Il décrit, en première ligne, ceux de ces procédés qui offrent le plus de simplicité et n'exigent que l'emploi de la température ambiante, puis ceux qui nécessitent l'application d'une chaleur artificielle.

Les principaux types de séchoirs, dans lesquels on fait usage de la chaleur, sont passés en revue: chauffage direct, séchage par courant d'air chaud avec description de quelques types de ces

séchoirs : le tout accompagné de figures explicatives. L'auteur compare les qualités et les avantages de ces divers appareils. Dans un chapitre spécial, l'auteur établit ensuite, au point de vue théorique, les calculs relatifs à l'établissement d'un séchoir à air chaud et il en fournit une application pratique.

Un autre chapitre est consacré à l'étude de la chaleur produite par les divers systèmes de chauffage de l'air : types de tuyaux à ailettes, séchage par la vapeur d'échappement des machines à vapeur, séchage électrique, séchage obtenu par l'emploi des gaz inutilisés des foyers de chaudières et des chaleurs perdues des fours.

Dans la seconde partie de son ouvrage, la plus importante, l'auteur examine les applications du séchage aux diverses matières que cette manipulation doit atteindre. Le mode de séchage doit varier avec la quantité d'eau à éliminer, et la température ne saurait dépasser la limite au delà de laquelle elle serait susceptible d'altérer la matière.

Les différents chapitres de cette seconde partie renferment la description des procédés de séchage de certains matériaux bruts : minerais, tourbes, lignites, phosphates, superphosphates, ciments, avec l'indication du poids de combustible nécessaire pour obtenir le départ de l'eau. Puis, vient l'étude du séchage des produits céramiques et des précautions à observer dans cette opération délicate, soit qu'il s'agisse de matériaux grossiers tels que briques, tuiles, poteries, soit qu'il s'agisse de la faïence.

Après avoir décrit le séchage des peaux, poils, colles et le séchage particulièrement difficile de la laine, des tissus, étoffes, linges, papiers, l'auteur aborde les procédés de dessiccation des matières alimentaires, étude particulièrement intéressante de laquelle dépend la solution de nombreux problèmes : dessiccation des fruits par la chaleur solaire et par la chaleur artificielle avec des données statistiques sur le prix de revient du séchage des fruits à noyaux. Un paragraphe intéressant traite de l'étuvage des fruits et de leur blanchiment par les vapeurs sulfureuses destiné à faire disparaître la coloration noire que ces fruits acquièrent du fait de leur sectionnement. La dessiccation des légumes verts et des racines alimentaires est plus délicate que celle dos fruits, car, sous l'influence d'un coup de feu, les légumes prennent un goût de brûlé. Les procédés de séchage permettent de réduire le poids de la matière primitive dans de fortes proportions : d'où économie considérable dans le transport.

Des paragraphes spéciaux sont consacrés à la description du

séchage des poissons, du séchage en malterie, du séchage des produits agricoles destinés à l'alimentation animale, du séchage du bois : séchage naturel à l'air avec ou sans protection, séchage par chauffage accompagné de la description des séchoirs industriels et du degré de température nécessaire à une bonne marche. Ce dernier séchage est d'une très grande importance principalement en ce qui concerne les bois que l'on doit travailler ultérieurement.

Enfin, dans un dernier chapitre, l'autour examine le séchage de matières telles que caoutchouc, couleurs, graines, farines, etc., nous retiendrons, en particulier ce qui concerne le séchage du lait.

En résumé, il n'est guère d'industrie dans laquelle la pratique du séchage ne soit, à une période déterminée, de quelque nécessité.

Tous les chimistes et tous les techniciens liront avec le plus grand profit le livre de M. Razous afin de saisir tout le parti que l'on peut tirer des divers modes de séchage susceptibles d'ailleurs d'être encore améliorés. G. ANDRÉ.

---

**Détermination de la provenance d'un naphte ou de ses dérivés**; par **N. CHERCHEFFSKY**, Ingénieur-Chimiste, Expert près les Tribunaux de la Seine et près la Douane.

Grand in-8° de VI-165 pages, avec 131 planches et tableaux. (H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris VI°).

La chimie analytique du naphte et de ses dérivés (essences, huiles lampantes, cires minérales, vaselines, etc.) est extrêmement restreinte et quelque peu empirique par les procédés dont elle dispose, procédés dépourvus en général de toute unification entre les différents laboratoires et dont les conclusions sont des plus sommaires au point de vue origine et nature.

L'auteur qui, par ses travaux s'est spécialisé dans ces industries, a cherché à combler cette lacune et a élaboré une méthode analytique générale, étudiée dans cet ouvrage, permettant l'examen rationnel et méthodique des hydrocarbures et de leurs mélanges, au point de vue fiscal et commercial.

Le volume est illustré de nombreux tableaux et graphiques guidant avec sûreté l'analyste dans ses investigations.

La méthode analytique du naphte et de ses dérivés a été étendue par l'auteur à d'autres applications, dont les plus importantes sont examinées dans un appendice.

L'ouvrage est divisé en deux parties :

La première est consacrée aux distillats légers et moyens du naphte.

La deuxième est consacrée aux distillats lourds, huiles de graissage, vaselines et cires minérales (paraffines, cérésines, etc.).

*Appendice.* — Subdivisé en deux chapitres :

*a*) Détermination et distinction des hydrocarbures de l'insaponifiable du suint et de ses dérivés.

Cette question est importante dans la recherche des huiles minérales et de leur distinction de l'insaponifiable des oléines du suint.

*b*) Etude des essences de térébenthine au point de vue de la provenance et des fraudes.

L'ouvrage, par sa documentation très complète et inédite, est appelé incontestablement à intéresser vivement tous les laboratoires scientifiques, industriels et administratifs ayant à étudier les hydrocarbures sous leurs diverses formes.

---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**La réduction des cétones aromatiques et sa marche; W. D. COHEN** (*R. tr. ch. P. B.*, t. **38**, p. 113-131 ; 1.1919). — La réduction des cétones aromatiques par l'amalgame d'Al, en solution alcoolique à 80 0/0 donnant du benzhydrol et de la benzopinacone en proportion constante, l'auteur s'est demandé si les benzophénones substituées donneraient dans les mêmes circonstances les deux alcools correspondants et celà dans le même ou dans un autre rapport. La séparation des deux alcools a été effectuée en profitant de ce que la pinacone est presque insoluble dans l'alcool à 80 0/0 tandis que le benzhydrol y est très soluble. Les résultats obtenus sont les suivants : *Benzophénone*, 68 0/0 d'hydrol et 32 0/0 de pinacone. *Chloro-2-benzophénone*, 95 0/0 d'hydrol F. 67°,5 et 6 0/0 de pinacone F. 174-175°. *Chloro-3-benzophénone*, 97 0/0 d'hydrol F. 38°. *Chloro-4-benzophénone*, 85 0/0 d'hydrol F. 67°,5 et 14 0/0 de pinacone F. 179°. *Dichloro-4.4'-*

*benzophénone*, 96 0/0 d'hydrol F. 89-90° et 4 0/0 de pinacone F. 180°. *Tétrachloro-2.4.2'.4'-benzophénone*, 100 0/0 d'hydrol F. 100°. *Bromo-4-benzophénone*, 84 0/0 d'hydrol F. 64-65° et 15 0/0 de pinacone F. 169-170°. *Chloro-2-méthyl-4'-benzophénone*, prismes F. 99°,5 (obtenue par condensation du chlorure de l'ac. *o*-chlorobenzoïque avec le toluène en présence de $AlCl^3$), 87 0/0 d'hydrol F. 67° et 13 0/0 de pinacone F. 175-176°. *Chloro-4-méthyl-4'-benzophénone*, tables F. 118°, 100 0/0 d'hydrol F. 67°,5. *Méthyl-2-benzophénone*, huile, $Eb_8 = 169°$, 61 0/0 d'hydrol F. 95° et 39 0/0 de pinacone F. 163°. *Méthyl-3-benzophénone*, huile, $Eb_8 = 170°$, 65 0/0 d'hydrol F. 61° et 34 0/0 de pinacone F. 148°. *Méthyl-4-benzophénone*, F. 55°, 59 0/0 d'hydrol F. 48° et 41 0/0 de pinacone F. 164-165°. *Diméthyl-4.4'-benzophénone*, 52 0/0 d'hydrol F. 67-68° et 48 0/0 de pinacone F. 180-181°. *Tétraméthyl-2.4.2'.4'-benzophénone*, huile, $Eb_{10} = 190°$, 79 0/0 d'hydrol F. 87° et 21 0/0 de pinacone F. 160°. *Fluorénone*, 100 0/0 d'hydrol F. 158-159°. *Phényl-α-naphtylcétone*, 100 0/0 d'hydrol F. 97°. *Phényldiphénylcétone*, 100 0/0 d'hydrol F. 97°. *Méthoxy-4-benzophénone*, 64 0/0 d'hydrol F. 60° et 37 0/0 de pinacone F. 159-160°. *Cétone de Michler*, 45 0/0 d'hydrol F. 96° et 54 0/0 de pinacone F. 195-210°. On voit que l'entrée d'halogènes ou de plusieurs groupes substituants dans le noyau benzénique diminue la formation de la pinacone ; c'est aussi le cas quand les deux noyaux aromatiques sont liés l'un avec l'autre (fluorénone) ou qu'il se trouve encore un troisième groupe benzénique dans la molécule (phénylnaphtylcétone et phényldiphénylcétone). Au contraire, les groupes méthyle, méthoxyle et diméthylamine favorisent la formation de pinacone. Si l'on remarque que la réduction des cétones aromatiques fournit presque toujours exclusivement de la pinacone quand le milieu est franchement acide et qu'une réaction alcaline fait apparaître l'hydrol, et que d'autre part la pinacone est décomposée en solution alcaline en hydrol et benzophénone, on peut admettre que la pinacone est toujours le produit primaire de la réduction. Cette façon de voir est en accord avec ce fait que les quantités de pinacone trouvées dans les réductions ci-dessus sont d'autant plus faibles que la vitesse de décomposition de la pinacone correspondante par les alcalis est plus grande. On doit en outre admettre que l'amalgame d'Al est un réactif alcalin.

P. CARRÉ.

**Recherches sur le soufre minéral et organique de la houille et ses transformations pendant la fabrication du coke. Expé-**

riences sur la détermination quantitative de la pyrite de la houille; **J. P. WIBAUT** et **A. STOFFEL** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 132-158; 1.1919). — Les houilles étudiées ont d'abord été séparées de la majeure partie des substances minérales qui les accompagnent; en classant au moyen de liquides appropriés une houille pulvérisée et tamisée au tamis de 900 mailles au cmq., on arrive à obtenir une matière charbonneuse qui ne laisse plus que 0.8 à 1 0/0 de cendres. La teneur en S des houilles examinées est très variable; il est assez difficile de déterminer exactement le S organique et le S minéral, surtout lorsque la proportion de pyrite est notable; le dosage de faibles quantités de pyrite dans une houille peut se faire assez exactement en déterminant le S soluble après oxydation par l'eau de Br. Lors de la transformation de la houille en coke il est probable qu'une partie du S unie d'abord au fer se combine au C; le coke contient relativement plus de S organique que la houille dont il dérive. Les auteurs ont en outre observé que l'on peut extraire d'un échantillon de Cannel coal, déjà à la T ordinaire, au moyen de dissolvants organiques, des substances sulfurées; cet échantillon contenait aussi du S libre.

P. CARRÉ.

**Sur la façon dont se comporte le soufre envers les matières charbonneuses à haute température**; **J. P. WIBAUT** (*R. Tr. Ch. P. R.*, t. **38**, p. 159-162; 1.1919). — L'étude de la façon dont se comporte le S de la houille pendant la calcination de celle-ci a montré que le S tend à former avec le C des combinaisons, qui ne perdent pas leur S à T élevée. Ce fait est confirmé par la façon dont se comporte le S quand on le chauffe avec le sucre, le C de sucre ou le C de bois. Par calcination d'un mélange de sucre et de S (10 à 20 0/0) on obtient un charbon qui renferme de 2.97 à 3.84 0/0 de S; du C de sucre fortement calciné, chauffé de nouveau avec 1/3 de son poids de S et calciné jusqu'au rouge clair retient 3.57 0/0 de S; un C de bois contenant 0.19 0/0 de S en renferme 0.40 0/0 après calcination avec 20 0/0 de S.

P. CARRÉ.

**Contribution à l'étude de l'analyse de la poudre sans fumée**; **C. F. VAN DUIN. L. P. F. VAN DER GRINTEN** et **P. VAN DER WOUDE** (*R. Tr. Ch. P. R.*, t. **38**, p. 163-169; 1.1919). — Les constituants d'une poudre sans fumée sont séparés au moyen de dissolvants appropriés et dosés au moyen de méthodes connues.

P. CARRÉ.

**Action de l'aldéhyde formique injectée dans l'intestin sur la sécrétion pancréatique**; **C. DELEZENNE** et **E. POZERSKI** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 28-26 ; 2.1915). — L'aldéhyde formique introduite à faible dose dans le duodénum provoque une sécrétion pancréatiqne. La quantité de suc pancréatique sécrété varie suivant la concentration du formol injecté. La sécrétion est déjà nette avec une solution de 1 à 2 0/00 pour atteindre son maximum avec la concentration de 1.5 à 2 0/0. Si on augmente encore la concentration du formol, la sécrétion pancréatique baisse peu à peu pour se tarir complètement quand les solutions injectées atteignent 8 à 10 0/0. La sécrétion pancréatique produite par l'introduction de formol dans le duodénum rappelle celle qu'on observe lors de l'injection des acides dans l'intestin et de même que pour les acides, l'action secrétoire n'a point lieu lors de l'introduction de formol dans la portion terminale de l'intestin grêle et dans le gros intestin. E. TERROINE.

**Sur les phénomènes de combustion lente chez les végétaux morts**; **P. MAZÉ** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p, 30-32 ; 2.1915). — Les échanges gazeux se poursuivent chez les végétaux après la mort ; les plantes mortes absorbent $O^2$ et dégagent $CO^2$ comme les plantes vivantes ; mais le rapport de $\frac{CO^2}{O^2}$ n'est pas semblable à celui de la respiration. Après la mort les végétaux composés de substances facilement oxydables présentent des phénomènes de combustion lente. E. TERROINE.

**Contribution à l'étude de la formation de la créatine dans l'organisme animal**; **A. PALLADIN** et **L. WALLENBURGER** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 111-113 ; 3.1915). — La créatine est un des produits de la dégradation des protéiques, sa composition ressemble à celle de l'arginine et toutes deux sont des produits de substitution de la guanidine. Ceci a permis à Knopp et Neubauer d'émettre l'hypothèse suivante pour expliquer l'origine de la créatine : l'arginine (ac. guanidino-amido-valérianique) se transforme d'abord en ac. guanidino-butyrique puis en ac. guanidino-acétique (glycocyamine) qui par méthylation se transforme en ac. méthyl-guanidino-acétique ou créatine. Dans le présent travail, les auteurs étudient l'action de la glycocyanamine sur la formation de la créatine. L'addition de ce corps à l'autolyse du muscle de lapin provoque une augmentation de la formation de créatine. De même, l'injection de la glycocyanamine sous la peau des lapins

augmente la teneur en créatine des muscles de 21 à 35 0/0. Ces expériences montrent que la glycocyanamine se transforme *in vivo* et *in vitro* en créatine et qu'elle constitue un stade intermédiaire dans le métabolisme de la créatine. E. TERROINE.

**Action favorisante des sels de terres rares sur le développement du bacille tuberculeux**; **A. FROUIN** et **H. AGULHON** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 129-131; 4.1915). — Les sels de terres rares agissent d'une façon favorable sur le développement des bacilles tuberculeux; cette action augmente de 31-32° à 41-42°, son maximum est obtenu avec une solution à 1/20000. L'augmentation de rendement des cultures entre 36 et 40° varie de 30 à 200 0/0. E. TERROINE.

**Action des sucres sur l'hydrolyse bactérienne de l'urée**; **E. AUBEL** et **H. COLIN** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 174-175; 4.1915). — Les auteurs ont montré dans un travail précédent que l'addition d'hydrate de carbone empêche la transformation bactérienne des substances protéiques en ammoniaque. Par contre, la présence des sucres restent sans aucune action sur la transformation bactérienne de l'urée en ammoniaque. E. TERROINE.

**Action de l'adrénaline sur les toxines végétales**; **A. MARIE** (*C. R. Soc. Biol.*. t. **78**, p. 330-331; 6.1915). — Les toxines végétales — abrine et ricine — sont neutralisées par l'alcaloïde des surrénales, mais à un degré moindre que les toxines microbiennes solubles. E. TERROINE.

**Etudes physico-chimiques sur le sang de l'anodonte et sur la perméabilité des membranes de cet animal**; **D. CALUGAREANU** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 209-211; 5.1915). — Les mesures de pression osmotique du sang de l'anodonte montrent que sa concentration osmotique est sept fois plus grande que celle de l'eau douce. Ce point établi, l'auteur recherche par quel mécanisme l'animal maintient sa concentration osmotique constante. Chez les anodontes après un jeûne de 80 jours la concentration osmotique du sang baisse considérablement; à l'analyse le sang est trouvé appauvri en substances organiques, en résidu sec et en cendres. Par contre, si on fait vivre des anodontes dans l'eau progressivement salée, la concentration de leur sang augmente et tend à se rapprocher de celle du milieu extérieur. Les membranes externes de l'anodonte sont par conséquent perméables pour les

cristalloïdes du sang et elles laissent diffuser ces cristalloïdes dans l'eau ambiante. Il faut admettre qu'à l'état normal le sang peut conserver sa concentration osmotique, grâce à l'apport des cristalloïdes absorbées dans l'alimentation. E. TERROINE.

**Procédé rapide pour déceler l'urobiline dans les urines en présence d'autres pigments, notamment des pigments biliaires; J. VILLE** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 351-352; 7.1915). — On ajoute à 10 cc. d'urine 2 à 3 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 1/10 pour précipiter les pigments biliaires, on agite et on porte le volume à 20 cm. avec le réactif d'Olivero; on filtre. Le filtrat présente une fluorescence verte et donne au spectroscope la bande d'absorption caractéristique si l'urine contenait de l'urobiline. E. TERROINE.

**Recherches sur les maladies par « carence ». Béribéri expérimental provoqué par une alimentation exclusive par l'orge cortiquée stérilisée; E. WEILL** et **G. MODRIQUAND** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **78**, p. 649-651; 12.1915). — On sait que si les animaux sont soumis à une nourriture exclusive de riz ou d'orge décortiqués, ils dépérissent rapidement. Dans ce travail, les auteurs montrent que des pigeons nourris avec l'orge complète, mais préalablement stérilisée dépérissent rapidement. La stérilisation de même que la décortication fait disparaître une substance indispensable à la survie des animaux — il s'agit probablement d'une vitamine. E. TERROINE.

**Du mode d'excrétion par le rein des alcools éthylique et méthylique; H. CHABANIER** et **E. IBARRA-LORING** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 8-9; 1.1916). — Les auteurs comparent le taux de ces deux alcools dans le sang et l'urine prélevés simultanément à des sujets ayant ingéré ces corps. Les dosages montrent que la concentration des deux alcols est identique dans le sang et dans l'urine. Le rein ne concentre pas ces corps comme il le fait pour l'urée, le glucose, etc., mais ne fait que les diffuser.

E. TERROINE.

**Sur la fermentation méthodique de la cellulose; W. ŒCHSNER DE CONINCK** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 156-157; 2.1916). — Du papier à filtre est mis à fermenter dans un ballon en présence de craie, de phosphate de potassium, d'azotate d'ammonium et de vase. Le papier à filtre disparait totalement, les gaz dégagés

sont $CH^4$ et $CO^2$, la proportion des gaz est de 48.3 0/0, celle des ac. volatils de 50.2 0/0. Parmi les ac. organiques l'auteur isole les ac. acétique, butyrique et propionique. E. TERROINE.

**Sur la composition biochimique du liquide spermatique**; **B. SLOVTZOV** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 208; 3.1918). — L'auteur étudie comparativement le liquide spermatique de chien, de cheval et d'homme. La composition de ce liquide varie avec les animaux et particulièrement quand à sa teneur en protéiques et en matières solides. Les albumines ne se trouvent qu'à l'état de traces; le sperme contient des albumoses, de la mucine et des nucléoprotéides. On n'y trouve pas de spermine. E. TERROINE.

**Désinfection de l'eau potable par l'action successive de l'hypochlorite de soude et de l'eau oxygénée**; **E. DOYEN** et **TODA** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 232-233; 3.1916). — Le meilleur moyen pour désinfecter l'eau est l'addition d'une sol. d'hypochlorite de soude en quantité représentant 3 mmgr. de Cl par litre. On ajoute au bout de 5 minutes la quantité de $H^2O^2$ nécessaire pour provoquer le dégagement de tout l'oxygène de l'hypochlorite de soude. L'eau ainsi traitée ne contient plus de germes typhiques ou paratyphiques et n'a ni odeur ni goût désagréables.

E. TERROINE.

**Stérilisation de l'eau potable**; **E. DOYEN** et **TODA** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 333-335; 4.1916). — On rend l'eau potable en détruisant à la fois les bacilles non sporulés et les spores de la façon suivante : on ajoute par litre d'eau 40 mgr. HCl; on ajoute du chlorure de chaux à raison de 2 cgr. de Cl par litre d'eau, on fait disparaître le goût désagréable par $H^2O^2$. E. TERROINE.

**Sur la quantité normale de l'azote restant (non protéique) et de l'urée dans le sang des lapins**; **L. BACKMAN** (*C. R. Soc. Biol.*, t. **79**, p. 340-341; 5.1916). — L'auteur trouve dans le sang des lapins une quantité d'azote restant, variant entre 0.055 et 0.080 0/0 quand il se sert de la méthode de Rzentkowski, ce qui fait en moyenne 0.0653 0/0. Par la méthode de Folin et Denis on obtient des quantités d'azote restant variant entre 0.0200-0.0345 0/0 — en moyenne 0.0281 0/0. E. TERROINE.

**La production de l'acide pyruvique par l'oxydation biochimique de l'acide lactique**; **P. MAZÉ** et **M. RUOT** (*C. R. Soc.*

*Biol.*, t. 79, p. 706-710; 7.1916). — Les auteurs cultivent un champignon, Amylomyces Rouxii, sur une solution minérale additionnée d'ac. lactique comme unique source carbonée. Ils constatent l'apparition de l'ac. pyruvique au début de la culture, ensuite quand l'ac. lactique est épuisé le champignon détruit l'ac. pyruvique formé. E. TERROINE.

**De quelques troubles de la sécrétion urinaire après les grands traumatismes; Ch. RICHET et L. FLAMENT** (*C. R.*, t. **166**, p. 718; 5.1918). — Chez tous les grands blessés, il y a diminution considérable de la sécrétion urinaire et de la production d'urée qui peut tomber à 30 0/0 dans les cas les plus graves. Le rapport azoturique s'abaisse jusqu'à 55 0/0 chez les blessés mortellement atteints. R. FABRE.

**Détermination du résidu indigestible *in vitro* par la pancréatine agissant sur le blé et ses produits de meunerie et de boulangerie; L. DEVILLERS** (*C. R.*, t. **166**, p. 700; 4.1918). — Le résidu de la digestion pancréatique est de 10 0/0 pour le blé, 35 0/0 pour le son, 5 à 8 0/0 pour la farine et le pain.

R. FABRE.

**Influence des injections intra-veineuses de liquides isotoniques sur la dilution du sang et sur le nombre des hématies qui peuvent être perdues dans les hémorragies; Ch. RICHET, P. BRODIN et Fr. SAINT-GIRONS** (*C. R.*, t. **166**, p. 664; 4.1918).

**Sur les succédanés du blé dans le pain de munition; M. BALLAND** (*C. R.*, t. **166**, p. 846; 5.1918). — Les succédanés agissent différemment sur le gluten du blé. La farine de manioc, à 10 ou 20 0/0, abaisse à 28 et 24 le gluten de la farine de blé en contenant 33 0/0. Celles de maïs, orge, riz, haricots, arachides, soja donnent de 25 à 30. Les pains avec succédanés retiennent plus d'eau (40 au lieu de 36 0/0). La valeur alimentaire est peu influencée. R. FABRE.

**Sur la panification du blé sans mouture; M. BALLAND** (*C. R.*, t. **166**, p. 1040; 6.1918). — Essais peu encourageants. Pains moins lourds, altérables et contenant beaucoup d'eau.

R. FABRE.

**Préparations alimentaires de sang et de viande à la levure; A. GAUDUCHEAU** (*C. R.*, t. **166**, p. 1058; 6.1918).

# UN GRAND CHIMISTE
# UN GRAND ANGLAIS :
# SIR WILLIAM RAMSAY.

**Conférence faite devant la Société Chimique de France le 5 Juin 1919**

**Par M. Ch. MOUREU**
Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France.

MESSIEURS ET CHERS COLLÈGUES,

Si le progrès des Sciences est continu, il n'est pas uniforme et régulier. De loin en loin la marche s'accélère, jalonnant la route de bonds successifs, et créant ainsi une sorte de discontinuité dans la continuité. Ces sauts brusques sont l'œuvre d'un petit nombre d'hommes prédestinés, dont les découvertes guideront les efforts d'innombrables expérimentateurs. Lorsqu'il imagine l'hypothèse atomique, Dalton illumine et féconde le domaine entier de la Chimie. Lorsqu'il isole les métaux alcalins, Davy révèle aux chimistes étonnés tout un monde nouveau. La notion de fonction chimique, la loi des substitutions, la loi de l'homologie, la doctrine atomique, sont des acquisitions fondamentales issues des travaux de Dumas, Laurent et Gerhardt, qui ont transformé et rajeuni la Chimie en lui ouvrant les plus vastes horizons. En donnant la Synthèse pour assises à la Chimie organique, Ber-

(1) En dehors des documents bibliographiques ordinaires, nous avons utilisé, pour la préparation de cette conférence, les articles suivants : P. SABATIER, « Sir William Ramsay et son œuvre », *Revue scientifique*, 14-21 octobre 1916, p. 609; J. N. COLLIE, « Sir William Ramsay », *Proc. Roy. Soc.* A, vol. 93, n° 52, 1917; R. B. MOORE, « Sir William Ramsay », *Journ. of the Franklin Institute*, vol. 186, p. 29, 1918; ainsi que l'ouvrage de Sir W. Tilden sur Sir William Ramsay, *Memorials of his life and work*, 1918.

thelot en recule les frontières à l'infini. C'est à la lignée de ces grands Chimistes, dignes continuateurs de Lavoisier et de Priestley, qu'appartient le chercheur génial, le novateur fécond, le hardi pionnier dont le Conseil de la Société Chimique m'a confié la flatteuse mission de faire revivre devant vous ce soir l'œuvre si profondément originale et la puissante personnalité.

Le nom de Sir William Ramsay évoque immédiatement, avec tout leur relief, deux découvertes capitales, en quelque mesure même paradoxales : d'une part, l'existence dans l'air atmosphérique d'une série de corps simples gazeux, que leur inertie chimique place comme en marge de la Chimie; et, d'autre part, la production de l'un de ces gaz, l'hélium, par la désintégration spontanée de l'atome de radium. Deux ordres de faits essentiellement nouveaux et d'importance primordiale, dont la mise au jour n'était possible qu'à un investigateur de qualité supérieure, capable, par d'exceptionnelles aptitudes, naturelles ou acquises, de faire jaillir les larges étincelles dans les ténèbres de l'inconnu.

Messieurs, notre collègue M. Haller avait le dessein d'écrire sur Ramsay une notice biographique complète. Les loisirs nécessaires lui ayant manqué, cette conférence vise, sous une autre forme, au même hommage. Le sujet, certes, est magnifique. Mais il eût fallu, pour le traiter comme il le mérite, il eût fallu, pour célébrer un Ramsay, l'autorité et l'éloquence d'un Dumas. Puissé-je n'être pas trop inférieur à la tâche dont je suis chargé!

Ecossais d'origine — il naquit à Glasgow en 1852 — Ramsay avait une hérédité des plus heureuses. On trouve dans sa famille des chimistes et des médecins de marque, et l'un de ses oncles, Sir Andrew Ramsay, fut un géologue réputé. Ainsi qu'il aimait lui-même à le rappeler, Ramsay descendait certainement d'ancêtres fort au-dessus de la moyenne dans l'ordre intellectuel et scientifique, et il ne doutait pas qu'il leur dût sa vocation et ses dons de chimiste.

Ayant commencé ses études dans sa ville natale, Ramsay alla les compléter en Allemagne, à Heidelberg d'abord, auprès de Bunsen, et, tôt-après, à Tubingen, dans le laboratoire de Fittig, où, après quelques recherches sur les composés ammoniés du platine, il étudia les acides toluiques. La Chimie organique le séduisit par la souplesse de ses combinaisons et l'ingéniosité de ses théories de structure. De retour à Glasgow, où il obtint un poste d'assistant, il étudia surtout le groupe pyridique, attiré sans doute par le problème de la synthèse des alcaloïdes des quinqui-

nas. Rappelons la synthèse de la pyridine elle-même par union directe de l'acide cyanhydrique avec l'acétylène, la production de divers acides pyridiniques par oxydation des bases d'Anderson, la production des mêmes acides (en collaboration avec Dobbie) à partir de la quinine, de la cinchonine, etc., observation importante qui reliait directement ces alcaloïdes à la pyridine.

Nommé en 1880, à 28 ans, Professeur de Chimie à l'Université de Bristol, Ramsay aborda, en collaboration avec son assistant S. Young, une série de travaux de Chimie-physique qui ne tardèrent pas à être remarqués. Ils avaient pour objet la revision des propriétés physico-chimiques d'un certain nombre de liquides types : eau, alcools, éthers, hydrocarbures, etc., en vue surtout de préciser les relations de ces propriétés avec les poids atomiques ou moléculaires. Un vaste champ fut ainsi exploré : densités de vapeur, tensions de vapeur, constantes thermiques, dissociation, points critiques furent étudiés, et l'on fit beaucoup de nouvelles et intéressantes observations. Pour l'exécution de si nombreuses et si délicates recherches, toutes sortes de nouveaux appareils durent être imaginés et construits, avec ce résultat, extrêmement heureux pour la suite de sa carrière, que Ramsay devint un très habile souffleur de verre. Beaucoup de ces dispositifs sont aujourd'hui d'un usage courant dans les laboratoires.

C'est en 1887 que Ramsay fut appelé à l'University College, à Londres, pour succéder à Williamson dans cette chaire de Chimie déjà illustre, qu'il devait de son côté faire briller d'un si vif éclat. Durant trente années, en effet, Ramsay allait déployer dans ce poste d'honneur l'activité la plus féconde et la plus glorieuse. Ses qualités propres d'expérimentateur et son originalité apparurent avec un relief saisissant dans un travail qu'il publia en 1893 en collaboration avec Shields. A la suite d'une remarquable série de recherches sur les tensions superficielles et les densités à différentes températures, Ramsay dotait la Science de la première méthode expérimentale permettant de déterminer les poids moléculaires des corps à l'état liquide.

Nous laisserons de côté divers autres travaux, de nature spéciale, pour en venir sans plus tarder à ceux qui devaient immortaliser le nom de Ramsay.

Messieurs,

Nous sommes en 1894. Ramsay a 42 ans. Son œuvre est déjà considérable et sa réputation solidement établie, mais ce n'est pas encore la célébrité. En possession de connaissances scientifiques

aussi profondes qu'elles sont étendues et variées, esprit pénétrant et aux vues larges, philosophe attentif au mouvement général des Sciences et avide de sonder les mystères de la Nature, libre de toute servitude dogmatique et apte aux conceptions les plus audacieuses, expérimentateur d'une adresse consommée, l'âme enthousiaste, Ramsay est mûr pour les découvertes retentissantes. Vienne l'occasion favorable, et son génie donnera toute sa mesure. L'occasion, la voici.

1. — Comme il arrive souvent dans la recherche scientifique, un hasard d'observation conduisit aux résultats les plus inattendus. Lord Rayleigh, qui depuis plusieurs années poursuivait avec un soin méticuleux la détermination de la densité des principaux gaz simples (hydrogène, oxygène, azote), remarqua que la densité de l'azote extrait de l'air par absorption des autres gaz connus était toujours plus forte que celle de l'azote chimique, provenant de sources diverses : oxydes de l'azote, ammoniaque, urée, etc. La différence affectait la 3e décimale et ne dépassait pas 1/2 pour cent, mais elle était certainement supérieure aux erreurs d'expérience.

Trois hypothèses permettaient d'expliquer cet écart. L'azote atmosphérique pouvait être constitué, en partie, par une sorte d'ozone azotique, formé de molécules plus complexes que les molécules diatomiques ordinaires. Inversement, dans l'azote chimique une certaine proportion des molécules seraient dissociées en atomes libres. Mais la densité de l'un ou de l'autre gaz, après huit mois de conservation, n'avait accusé aucune variation, et l'existence permanente d'azote condensé ou d'azote dissocié (d'azote *atomique*) n'était guère vraisemblable. Lord Rayleigh, qui avait d'abord songé à ces explications, les rejeta pour adopter la troisième hypothèse, à savoir que l'azote atmosphérique est constitué par de l'azote chimique mélangé d'un gaz inconnu plus dense. Consulté par Lord Rayleigh, Ramsay fut du même avis, et les deux savants unirent aussitôt leurs efforts pour isoler le gaz mystérieux dont l'existence était ainsi révélée.

Il est intéressant de rappeler ici que, dans l'expérience fondamentale où Cavendish, un siècle auparavant, avait constaté la formation d'acide nitrique par l'action prolongée des étincelles électriques sur un mélange d'oxygène et d'azote humides, le célèbre chimiste anglais avait signalé que, même au bout d'un temps très long, il restait toujours, après absorption de l'oxygène en excès, un faible résidu gazeux, représentant environ 1/120e du volume de l'azote. Mais l'observation avait passé inaperçue, et,

jusqu'aux travaux de Lord Rayleigh, l'azote de l'air avait été considéré comme un gaz simple, identique à « l'azote chimique »

Tandis que Lord Rayleigh, reprenant l'expérience de Cavendish, vérifiait que l'azote atmosphérique laissait bien, après l'action de l'oxygène et de l'étincelle, un résidu non négligeable, Ramsay attaquait le problème par une voie exclusivement chimique, en absorbant l'azote par le magnésium chauffé au rouge. L'action répétée de ce métal fit croître la densité du gaz, laquelle, de 14 qu'elle était d'abord par rapport à l'hydrogène, s'éleva peu à peu pour se fixer au voisinage de 20. Ce qui restait était un gaz nouveau, absolument distinct de l'azote, caractérisé, en dehors de la densité, par un spectre particulier très riche en lignes dans toutes les régions, et, fait sans précédent, par une inaptitude absolue à se combiner avec aucune autre substance quelconque.

Au Congrès de la *British Association* réuni à Oxford en 1894, dans la mémorable séance du 13 août, Lord Rayleigh et Ramsay vinrent annoncer tour à tour que l'azote de l'air n'est pas de l'azote pur, et qu'il renferme une faible proportion d'un gaz plus dense et beaucoup plus inerte, auquel ils donnèrent, en raison de son inertie chimique, le nom d'*argon* (α priv.; εργον, énergie). Cette communication produisit sur l'assistance une « sensation profonde », et la presse quotidienne elle-même s'en occupa longuement.

Mais les chimistes sont généralement conservateurs, et, quoique la découverte fût affirmée par deux savants aussi hautement qualifiés, beaucoup demeurèrent incrédules. Il n'était pas certain que l'argon fût un corps simple. Le poids de la molécule, d'après la densité, étant 40, on pouvait avoir affaire à une sorte de cyanure d'azote $CN^2$; on remarquait aussi qu'une molécule triatomique d'azote $N^3$ aurait le poids 42, chiffre peu éloigné du précédent.

Quelques mois suffirent à Ramsay pour élucider la question et dissiper tous les doutes. La comparaison des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante démontra, nouveau fait également inattendu, que la molécule est monoatomique et que, par conséquent, le nouveau gaz ne peut être qu'un élément.

Il n'y a jamais de fondamentalement nouveau que ce qui ne saurait être prévu; ce qui se prévoit est implicitement contenu, tels les corollaires d'un théorème, dans ce qui est déjà du domaine de la connaissance. Trouver dans l'air un gaz nouveau et, par surcroît, d'une inertie chimique absolue, c'était bien là le caractère d'une véritable et grande découverte. Elle valut aussitôt à leurs auteurs une juste et immense célébrité. Ramsay ne tarda

pas à l'accroître par d'autres travaux non moins surprenants. Et voici encore que l'heureux hasard se présente à lui; il va l'exploiter avec une décision et une maîtrise admirables.

2. — Au début de 1895, Ramsay apprit, par une lettre de Sir Henry Miers, que Hillebrand, chimiste au Bureau géologique des Etats-Unis, avait observé, en traitant un minéral uranifère, la clévéite, par l'acide sulfurique bouillant, le dégagement d'un gaz qui lui parut être de l'azote. L'effet produit par cette nouvelle sur Ramsay est tout à fait caractéristique de son tempérament scientifique. Beaucoup de chimistes, tout en trouvant l'observation intéressante, auraient remis l'étude du sujet à plus tard, quand on aurait des loisirs. Ramsay, au reçu de la lettre de Sir Henry Miers, appela le garçon du laboratoire et l'envoya de suite chez les différents marchands de minéraux de Londres, pour y acheter toute la clévéite qu'il trouverait. La clévéite arriva vers midi; avant le soir, elle avait été traitée et le gaz récolté. Dans les deux jours suivants, les gaz connus, sauf l'argon, qu'on s'attendait à y trouver, furent éliminés, et le résidu introduit dans un tube spectral. On n'observa pas le spectre de l'argon : peu de lignes; l'une d'elles, jaune, était très brillante. On pensa d'abord à la raie du sodium, présent peut-être dans les électrodes sales. Mais Ramsay rit de l'idée; il n'avait pas l'habitude d'employer des tubes à spectre sales, et d'ailleurs il avait construit le tube lui-même. La lumière d'une flamme de sodium fut dirigée sur le spectroscope, en même temps que celle du tube à spectre, à travers un prisme de comparaison : les deux raies étaient distinctes et nullement superposables. Il était donc hors de doute qu'on avait affaire à un nouveau gaz, et on risqua l'hypothèse que ce pouvait être l'*hélium*.

L'hélium était cet élément, encore inconnu sur la Terre, dont on admettait l'existence dans le Soleil, à la suite d'une observation spectroscopique effectuée par l'astronome français Janssen lors de l'éclipse de soleil de l'année 1868, et des suggestions ultérieures des physiciens anglais Frankland et Lockyer. L'hélium était-il ou non ce nouveau gaz de Ramsay? La réponse ne fut pas longue à venir. Le tube à spectre fut envoyé à Sir William Crookes, qui mesura avec grand soin la longueur d'onde de la raie jaune et la trouva identique avec celle de la ligne solaire de l'hélium. Une semaine s'était à peine écoulée depuis que Ramsay avait reçu la lettre de Sir Henry Miers.

A la réunion générale de la Chemical Society de mars 1895, la découverte de l'hélium terrestre dans les gaz de la clévéite fut annoncée. Son poids moléculaire était 4, et l'étude des chaleurs

spécifiques indiquait que la molécule était monoatomique, comme celle de l'argon, dont il partageait d'ailleurs la complète inactivité chimique.

3. — Durant les deux années suivantes, Ramsay rechercha activement d'autres sources d'argon et d'hélium. L'argon ou l'hélium furent rencontrés dans quelques eaux minérales, celles de Cauterets, entre autres; nous savons aujourd'hui qu'ils existent dans toutes les eaux et tous les gaz souterrains (1). On retira en outre l'hélium d'une série de minéraux rares; cette observation se trouva présenter un grand intérêt dans la suite, après qu'on eut découvert que le même gaz prend naissance dans la désintégration du radium, ainsi que nous le verrons plus loin.

La résistance à la combinaison assignait à l'argon et à l'hélium une place à part parmi les corps simples, et ils ne rentraient dans aucune des familles du tableau de Mendéléeff. Ramsay supposa hardiment qu'ils constituaient les deux premiers termes connus d'une famille nouvelle, caractérisée par la valence *zéro*. Fort des analogies observées dans d'autres groupes de la classification périodique, Ramsay, dans une communication faite au Congrès de la *British Association* de Toronto, en 1897, avec ce titre suggestif : « Un gaz non découvert », prédit l'existence d'au moins un autre élément inerte, situé entre l'hélium et l'argon, près du fluor, et ayant un poids atomique peu éloigné de 20.

Avant qu'une autre année eût passé, non seulement la prédiction de Ramsay allait être réalisée, mais encore, en collaboration avec Morris Travers, deux autres gaz élémentaires inertes devaient être découverts, dont il fixait également la place dans la classification périodique, auprès du brome et de l'iode, avec des poids atomiques voisins de 82 et 130.

Ramsay soumit à un examen attentif diverses eaux thermales, ainsi que des minéraux et des météorites, sans pouvoir y reconnaître aucun des gaz qu'il cherchait. Leur présence dans tous les gaz souterrains put être démontrée plus tard (2), grâce à la mise en œuvre d'une méthode de fractionnement au moyen du charbon refroidi inaugurée par Sir James Dewar (3).

(1) Charles Moureu, « Recherches sur les gaz rares des sources thermales; leurs enseignements concernant la radioactivité et la physique du globe », *Journal de Chimie-Physique*, t. 11, n° 1, p. 63-152; 1913. — Charles Moureu et Adolphe Lepape, « Les gaz rares des Grisous », *Annales de Chimie*, 9e s., t. 4 et 5, 1915-1916.

(2) Charles Moureu et Adolphe Lepape (*loc. cit.*).

(3) Séparation directe, sans liquéfaction, des gaz les plus volatils de l'air (*Ann. Chim. Phys.*, 8e série, t. 3, p. 12; 1904.

Mais si les trois gaz à découvrir existaient réellement, ne devait-on pas les rencontrer en forte proportion dans l'azote atmosphérique à côté de l'argon?

100 cc. d'air liquide ayant été réduits par évaporation spontanée à quelques centimètres cubes, Ramsay les vaporisa dans un gazomètre, puis en élimina l'oxygène et l'azote par les moyens appropriés. Le résidu gazeux ainsi préparé fournit le spectre de l'argon avec, en plus, une ligne jaune et une ligne verte très brillantes. D'ailleurs, la densité était un peu supérieure à celle de l'argon pur; le résidu examiné était donc de l'argon mélangé d'une certaine proportion d'un gaz plus lourd.

Pour isoler ce gaz, Ramsay, secondé par Travers, prépara 15 litres d'argon, travail qui demanda plusieurs mois, et le liquéfia par refroidissement au moyen d'air liquide. La liqueur limpide obtenue fut soumise à une évaporation fractionnée très ménagée, en vue de séparer les gaz plus volatils ou moins volatils que l'argon. Le succès fut complet.

Les premières fractions fournirent un gaz léger, environ 10 fois plus dense que l'hydrogène, et caractérisé par un magnifique spectre à raies brillantes dans le rouge et le jaune. Ramsay le nomma *néon*. Il est d'ailleurs accompagné d'une certaine proportion d'hélium, présent aussi dans l'air, et dont il peut être séparé par l'emploi de l'hydrogène liquide (— 253°), qui solidifie le néon et laisse l'hélium à l'état gazeux.

Les queues de distillation de l'argon liquéfié retenaient les deux autres gaz nouveaux, qui purent de même être séparés par liquéfaction et fractionnement. Ramsay les nomma *crypton* et *xénon*; leurs densités par rapport à l'hydrogène étaient 41 et 65.

Pour les trois nouveaux gaz : néon, crypton, xénon, l'étude des chaleurs spécifiques conduit, comme pour l'hélium et l'argon, à une molécule monoatomique. Ils sont de même chimiquement inertes. Leurs poids atomiques 20, 82, 130, sont venus occuper précisément les places fixées par la classification de Mendéléeff.

4. — Ainsi, dans l'air atmosphérique, que pendant plus d'un siècle on avait cru parfaitement connaître, Ramsay était parvenu, en quatre ans, de 1894 à 1898, à isoler toute une famille naturelle de gaz simples. Epopée splendide. Preuve éclatante de la grande part de vérité que renferme la loi périodique. Témoignage, éclatant aussi, de la foi scientifique et de l'habileté expérimentale du maitre. Presque tout l'appareillage dut être inventé, et Ramsay eut à le construire lui-même presque tout entier. Ceux-là seuls qui ont manipulé de petites quantités de gaz et ont préparé des

gaz bien purs, donnant des spectres bien exempts de raies étrangères, peuvent comprendre toutes les difficultés techniques d'un semblable travail.

Peu avant la découverte du crypton, Ramsay crut avoir isolé un autre élément dans l'argon atmosphérique: il avait la même densité que l'argon, mais son spectre était entièrement différent; il le nomma *métargon* et fit connaître quelques raies principales. Le métargon n'était cependant pas un nouvel élément; il fut reconnu que les raies indiquées étaient dues à des traces d'oxyde de carbone qui souillaient l'argon. D'autres chimistes travaillaient sur le même sujet, et Ramsay, trop pressé, avait insuffisamment purifié son argon. Je citerai, à ce propos, Ramsay lui-même : « Faut-il, dans de telles circonstances, regretter la publication d'une erreur? Je me hasarde à penser qu'une erreur occasionnelle serait excusable. Personne ne peut être infaillible; et d'ailleurs, dans ces conjonctures, on a toujours un grand nombre de bons amis qui promptement corrigent l'inexactitude ».

Il est certain que tout le monde peut se tromper; mais il en est bien peu, en vérité, qui auraient été capables de découvrir le crypton et le xénon dans l'air, qui contient, en volumes 1/20.000.000 du premier et 1/170.000.000 du second.

Ce travail sur les gaz rares de l'atmosphère restera comme un parfait modèle de recherche originale. Et si quelque chose pouvait être apprécié plus haut que l'habileté expérimentale et la pénétration scientifique déployées, ce seraient l'énergie et l'ardeur persévérantes, qualités sans doute moins brillantes, mais qui dans l'espèce étaient absolument indispensables.

Une autre question, d'ailleurs connexe, ne pouvait manquer de se présenter à l'esprit de Ramsay. N'y a t-il pas, dans la même famille des gaz inertes, *gaz nobles*, comme il aimait à les appeler, d'autres éléments, plus lourds que le xénon, comme le prévoit la classification périodique, ou plus légers que l'hélium, tels le *nébulium*, dont la présence est probable dans les nébuleuses, et le *coronium*, qui paraît exister dans la couronne solaire?

Nous rappellerons en passant qu'en dehors des gaz inertes, Armand Gautier a reconnu dans l'air atmosphérique une proportion appréciable d'un gaz plus léger que l'hélium et qui n'est autre que l'hydrogène, dont la provenance pose un problème géochimique des plus suggestifs.

Ramsay se préoccupa donc de la recherche de nouveaux gaz rares. Avec Watson, il examina les gaz les plus légers de l'atmosphère, dans l'espoir d'obtenir un gaz moins dense que l'hélium,

mais sans succès. Il ne fut pas plus heureux dans l'étude systématique, entreprise avec Richard Moore, des queues de distillation d'une énorme masse d'air liquide (120 tonnes), mise à sa disposition par Georges Claude. Ramsay arriva à cette conclusion que si l'air contient des gaz plus lourds que le xénon, la proportion en est tout à fait minime et ne dépasse pas 1/25e de milliardième.

MESSIEURS,

La découverte des gaz rares avait suscité l'enthousiasme universel. Physiciens et Chimistes voulurent, de près ou de loin, s'occuper de ces nouveaux éléments; et il est intéressant, pour la gloire de Ramsay, d'indiquer brièvement les principaux travaux qui en sont issus.

Les uns, visant surtout le problème de l'affinité, tentèrent, mais en vain, de réveiller l'activité chimique des gaz rares supposée assoupie (1). D'autres, au contraire, les cherchèrent dans les milieux naturels. A la suite d'une étude systématique d'un grand nombre de gaz souterrains (gaz de sources thermominérales, gaz de volcans, grisous), quelques conclusions simples ont pu être formulées (2) :

1° Tous les mélanges gazeux naturels contiennent les cinq gaz rares, et certains renferment des quantités notables d'hélium, jusqu'à 6 0/0 (gaz thermal de Maizières, Côte-d'Or) et même 10 0/0 (gaz thermal de Santenay, Côte-d'Or). 2° Le rapport quantitatif crypton-argon a sensiblement la même valeur dans tous les mélanges naturels, y compris l'air atmosphérique; le rapport crypton-xénon, différent du précédent, est également constant, comme l'est encore le rapport xénon-argon, et comme semblent l'être aussi les rapports de ces trois gaz avec le néon; la constance des rapports a pu être expliquée par l'inertie chimique et l'analogie de propriétés de ces gaz, qui ont pu ainsi, depuis la nébuleuse originelle, traverser, librement et ensemble, et sans que les rapports quantitatifs soient sensiblement altérés, tous les cataclysmes de l'Astronomie et de la Géologie. 3° L'hélium accompagne, à la vérité, les autres membres de la famille dans tous leurs voyages, mais il échappe à toute proportionnalité; et il ne pourrait en être autrement, attendu que seul l'hélium se produit

(1) TROOST et OUVRARD, *C. R.*, t. **121**, p. 394; 1895. — BERTHELOT, *C. R.*, t. **120**, pp. 581-600 et 316, 1895; t. **124**, p. 113; 1897.

(2) Charles MOUREU et Adolphe LEPAPE (*loc. cit.*).

continûment aux dépens des corps radio-actifs, et que ceux-ci sont inégalement répartis dans les différents terrains.

Vous voyez, messieurs, quels problèmes inattendus et grandioses on a été conduit à envisager par la découverte de Ramsay. Quelle exceptionnelle destinée que celle de ces cinq gaz, auxquels leur inertie chimique a, depuis l'origine des temps, assuré une éternelle inviolabilité, et en a fait ainsi, tels des demi-dieux, des témoins immortels de tous les phénomènes de la Physique du Globe et de l'Evolution des Mondes!

A quelles applications pratiques sont destinés les nouveaux éléments? Des essais d'éclairage au néon se sont montrés fort encourageants. L'argon s'emploie dans les lampes à incandescence. Et voici que — c'est Ramsay lui-même qui en fit la proposition — les ballons vont être gonflés à l'hélium, et par là même rendus ininflammables (1). Quels progrès en perspective pour l'aéronautique! Que nous voilà loin de la fameuse raie solaire de Janssen, retrouvée par Ramsay dans le gaz de la clévéite! D'autres usages suivront, pour l'hélium comme pour ses congénères; leur carrière n'est qu'à ses débuts. Nouvel exemple, entre mille, de l'utilité de la recherche purement spéculative. Toute découverte scientifique, si exclusivement contemplatif que paraisse d'abord son intérêt, ne peut manquer de conduire tôt ou tard à des applications pratiques. Puissent nos dirigeants entendre cette vérité, avec tout ce qu'elle porte en elle de fécondité et d'espérance, mais aussi avec tout ce qu'elle comporte pour eux de devoirs et de responsabilités, aux yeux du Pays qui leur a confié son avenir. Puissent-ils comprendre que science est puissance, que science est richesse! Qu'ils encouragent de tout leur pouvoir la recherche scientifique. Qu'ils comprennent que les savants ne sauraient vivre en marge des autres hommes, et qu'ils ont droit, eux aussi, à une existence normale et honorable. Qu'ils dotent largement les laboratoires, qu'ils subventionnent les études spécialement intéressantes qui leur sont signalées. Qu'ils prennent sous leur protection les jeunes talents, dont la propriété doit appartenir à la Nation, et dont l'épanouissement fera sa gloire et sa prospérité. Puissent-ils, en un mot, voir dans le budget de la Science une dépense productive, un véritable placement à gros intérêts. Alors ils assureront aux chercheurs les moyens de chercher, aux savants la possibilité de donner leur vie à la Science.

(1) Cottrell, « Fabrication industrielle de l'hélium », *Chimie et Industrie*, 1919.

MESSIEURS,

1. — Nous arrivons maintenant à l'année 1902. Pierre Curie et Mme Curie venaient d'obtenir le radium, aboutissement magnifique d'un admirable travail commencé en 1897 par Mme Curie, peu après la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel en 1896. Il était dans la logique des choses que Ramsay fût attiré vers ces passionnantes recherches. Le nouveau domaine ouvert à la Science n'avait encore été exploré que par des Physiciens; il lui apparut immédiatement que la Chimie pouvait aussi et devait entrer en scène. Il aborda hardiment le sujet; il devait y faire des conquêtes d'une immense portée.

Frédérick Soddy était venu de Montréal, où il avait assisté Sir Ernest Rutherford dans son beau travail sur le thorium. Le fait curieux avait été découvert qu'une substance matérielle s'échappait continûment du *thorium;* elle reçut le nom d'*émanation*. L'*actinium* et le *radium* donnèrent aussi une émanation. Ces nouvelles substances étaient évidemment de nature gazeuse; et, avec toute l'adresse déjà acquise dans la manipulation de petites quantités de gaz, Ramsay se trouvait bien placé pour en faire l'étude. En collaboration avec Soddy, il tenta d'obtenir le spectre de l'émanation du radium. Comme la dose d'émanation qui se dégage de quantités même relativement grandes de radium est extrêmement faible, il fallut imaginer un tube à spectre spécial. Il consiste en un tube thermométrique très capillaire, avec une électrode constituée par un fil de platine soudé à l'extrémité, la seconde électrode n'étant autre que le mercure, qu'on poussait en avant avec la minime quantité d'émanation à l'aide d'une pompe. Des traces d'impuretés empêchèrent de voir le spectre de l'émanation, qui ne devait être observé que plus tard; mais quelle ne fut pas la surprise de Ramsay et Soddy quand, après le passage de l'étincelle à travers le gaz pendant quelque temps, ils virent apparaître peu à peu les lignes de l'hélium!

L'hélium! Encore l'hélium, sorte de *leit motiv* dans la vie scientifique de Ramsay. Et un corps simple produit par un autre corps simple! La grandeur de la découverte apparut immédiatement. Pour la première fois, on constatait la transmutation d'un élément en un autre! C'était toute une révolution. Est-il superflu d'ajouter que le public scientifique n'y crut pas d'abord et qu'il douta longtemps encore? L'hélium était venu de partout excepté de l'émanation : du verre, du mercure, du platine, des parois de la pompe. L'indestructibilité des atomes n'était-elle pas le dogme

des dogmes? Depuis les alchimistes, on ne croyait plus à la transmutation. La transmutation était la plus extravagante des utopies. Et cependant, aujourd'hui, à peine quelques lustres après, qui doute que l'atome ait démenti son étymologie et renié son nom? Qui doute que l'atome de radium se désagrège spontanément, et que l'émanation et l'hélium sont des produits de cette désagrégation? Qui doute qu'il y ait toute une généalogie du radium, allant de l'uranium au plomb, et que les différences de masses sont dues, en définitive, à l'expulsion de particules de gaz hélium, déchet inerte qui est comme une sorte de lest dont s'allègent les atomes en commençant une nouvelle existence? Qui doute enfin, depuis les beaux travaux de Sir J.-J. Thomson, Sir E. Rutherford et quelques autres Physiciens, que l'atome, avec ses électrons et ses autres éléments constitutifs, ne soit tout un organisme fort compliqué, tout un monde? On a beau élever des barrières entre le connu et l'inconnu; elles tomberont quelque jour sous la poussée continue de la recherche originale; et, fort heureusement, il en est déjà beaucoup qu'elle a ainsi renversées sur les routes de la Science.

La découverte de Ramsay et Soddy ne tarda pas à être généralisée : la formation d'hélium fut démontrée à partir de l'*actinium* par Debierne, du *thorium* et de l'*uranium* par Soddy, du *polonium* par M^me^ Curie et Debierne, et de l'*ionium* par Boltwood.

Il convient de rappeler, avant de quitter ce sujet, que Rutherford avait antérieurement émis l'idée que les particules $\alpha$ lancées par les corps radioactifs devaient être constituées par des atomes d'hélium.

2. — Cette destruction d'atomes radioactifs, où Ramsay a le premier vu naître des atomes d'hélium, a pour effet de libérer une énorme quantité d'énergie, capable d'effectuer immédiatement des travaux chimiques variés : dédoublement de l'eau, du gaz carbonique, du gaz chlorhydrique, du gaz ammoniac, de la substance du verre, etc. L'émanation du radium, dans sa désintégration, dégage, pour chaque cent. cube, une quantité de chaleur égale à celle que fournit l'explosion de trois mètres cubes et demi de gaz tonnant (oxygène et hydrogène). Ramsay supposa que si une dose suffisante d'émanation du radium était mise en contact réel avec les atomes, l'énergie libérée par la décomposition de l'émanation pourrait être capable d'en briser quelques-uns. En commun avec Cameron, il annonça avoir obtenu ainsi du *lithium* à partir du cuivre, et du *carbone* à partir du thorium et d'autres éléments du même groupe. On fut et on est encore très sceptique

sur ces transmutations. Mme Curie et Mlle Gledisch ayant répété les expériences avec le cuivre, les résultats furent négatifs. Par contre, Ramsay exécuta des opérations *à blanc*, sans emploi d'émanation, et elles ne donnèrent pas trace de lithium. De nouvelles recherches devront trancher le débat.

Les expériences de Ramsay et Cameron avaient été exécutées sur des solutions aqueuses de sels métalliques. Dans le cas du cuivre, les gaz extraits de la liqueur, après élimination de l'oxygène et de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, donnèrent le spectre de l'argon, sans aucune ligne de l'hélium. D'un autre côté, en traitant de l'eau distillée par l'émanation, on obtenait du néon avec une trace d'hélium, mais pas d'argon. Ces résultats aussi ont été contestés.

Richard Moore ayant demandé un jour à Ramsay s'il reprendrait son travail, la réponse fut typique : « Non, dit-il, je ne crois pas la chose utile. Je ne pourrais que trouver encore du lithium et du néon, et l'obtention des mêmes résultats par moi-même ne serait pas une confirmation. Je laisse à d'autres le soin de répéter le travail ».

L'extrême intérêt du sujet fait souhaiter que de nouvelles études soient entreprises par des expérimentateurs habiles et disposant de quantités suffisantes de radium.

3. — Un autre problème, en quelque manière réciproque du précédent, se pose naturellement : Si la désagrégation des éléments lourds peut conduire aux éléments légers, sera-t-il possible, par un retour inverse, de condenser les atomes légers en atomes lourds et de réaliser ainsi, dans toute sa plénitude, le rêve des alchimistes. Ramsay n'a pas craint d'aborder le sujet. Collie et Patterson, ayant soumis le verre d'un tube à vide ordinaire au bombardement cathodique, avaient annoncé la production d'*hélium*, qui aurait pris naissance par la condensation de 4 atomes d'hydrogène. Ramsay a confirmé ce résultat, et, en outre, il a trouvé que si l'hydrogène est humide, c'est-à-dire s'il est accompagné d'oxygène, il y a surtout formation de *néon*, engendré par l'addition de l'atome d'hélium (4) à l'atome d'oxygène (16). Il lui a paru aussi que, dans des conditions analogues, le soufre conduirait à l'*argon* et le sélénium au *crypton*.

Ici également la question doit être reprise. Son ampleur dépasse peut-être encore celle de toutes les autres. Ramsay aura eu le mérite d'entr'ouvrir la nouvelle voie, grâce à son talent d'expérimentateur hors de pair ainsi qu'à la hardiesse et à l'indépendance de ses conceptions scientifiques.

4. — Ce sont là, en effet, les qualités maîtresses de Ramsay. Elles s'affirmèrent encore, et de la plus brillante manière, dans un autre travail sur l'émanation du radium, qu'il effectua en 1910, avec l'assistance de Whitlaw Gray. Suivant la théorie de la désintégration, l'atome d'émanation résulte de la perte d'un atome d'hélium par l'atome de radium. Si le poids atomique du radium est 226 et celui de l'hélium 4, le poids de l'atome d'émanation devrait théoriquement être 222. L'émanation, dont la résistance à toute combinaison avait d'ailleurs été constatée, viendrait ainsi occuper, dans la colonne des gaz rares de la classification périodique, la place prévue pour un homologue du xénon. Ramsay voulut donner la parole à l'expérience. Et quelle expérience! Le volume d'émanation dont il pourrait disposer à un moment quelconque ne dépasserait jamais 5 millièmes de millimètre cube (beaucoup moins que la plus minuscule tête d'épingle), et, pour fixer le poids atomique, il fallait peser cet infime volume gazeux. Une modification de la microbalance de Steele et Grant fut construite, dont la sensibilité atteignit quelques millionnièmes de milligramme. L'adresse nécessaire pour préparer, purifier et peser les minimes volumes d'émanation qu'on pouvait rassembler, tient véritablement du prodige; et ce travail, plus encore que tous les autres, met en lumière le merveilleux talent expérimental de Ramsay. Le résultat justifia l'effort. La moyenne de cinq déterminations donna le nombre 223 pour poids atomique de l'émanation du radium. Vérification pleine et entière des prévisions théoriques, que confirma aussi Debierne par une méthode entièrement différente (diffusion).

Messieurs,

L'éclat de ses travaux avait valu à Ramsay les plus hautes distinctions, non seulement dans son propre pays, mais dans le monde entier. Les Académies et Sociétés savantes s'empressèrent de lui ouvrir leurs rangs. Notre Académie des Sciences, qui l'avait élu correspondant dès 1895, le nomma associé en 1910. Il était également membre associé de notre Académie de Médecine. Dès l'année 1904, l'Académie de Stockholm lui avait décerné le prix Nobel de Chimie.

Un des traits caractéristiques de la personnalité de Ramsay était son enthousiasme, qu'il communiquait à tous ceux qui travaillaient sous sa direction, et l'impression produite sur ses élèves, même dans un contact très court, demeurait ineffaçable.

Bienveillant et patient avec tous, il suffisait de « bien faire », selon sa propre expression, pour devenir son ami.

Ramsay était un remarquable professeur, à l'élocution élégante et pittoresque, primesautière, claire, concise, et avec un grand charme de simplicité. Dans ses leçons, il n'hésitait pas à faire, à l'occasion, de l'enseignement d'avant-garde; il fut le premier, en Angleterre, à parler des travaux de Raoult, d'Arrhénius et de Van t'Hoff.

Tout ce qui vit évolue. La vie réelle d'une science expérimentale comme la Chimie est dans le progrès et la découverte. Ramsay en avait à ce point le sentiment qu'il eût voulu que la recherche originale occupât de bonne heure une aussi grande place que possible dans le travail de l'étudiant. Il se méfiait des examens, tels qu'ils sont généralement pratiqués pour juger les candidats, trop souvent desservis ou servis par la chance. Il craignait par-dessus tout les éliminations injustes et malheureuses, susceptibles de décourager les vocations. Le prolesseur, qui a suivi l'élève durant des années, au cours et surtout au laboratoire, lui paraissait mieux à même que quiconque d'apprécier sa valeur véritable. Ramsay soutint toujours avec force ces idées et leurs conséquences logiques. C'est qu'en effet, si d'autres facteurs interviennent assurément, l'avenir de la Science dépend surtout des aptitudes scientifiques de ceux qui la cultiveront. Le choix des futurs savants — et par ce mot nous entendons principalement les futurs maîtres, les futurs chefs — prend donc une importance capitale. Grande, de ce fait, est la responsabilité de ceux qui ont la charge de faire cette sélection nécessaire. Ils doivent se pénétrer de cette idée essentielle que si savoir est bien, pouvoir est mieux. Loin de nous, certes, la pensée de vouloir nier l'utilité de savoir beaucoup, d'être au courant de tout, comme le sont les « puits de science »; mais ce bagage sera stérile et encombrant, du poiut de vue de la recherche originale, unique source du progrès, s'il manque pour l'exploiter une intelligence lucide, un jugement sûr et cet ensemble de qualités qui constituent ce que l'on désigne du nom d'esprit de finesse. Le vrai savant, le véritable ouvrier du progrès scientifique n'est pas celui qui sait, c'est celui qui fait, qui crée. « Mieux vaut, a dit Montaigne, un cerveau bien fait qu'un cerveau bien plein. » Le premier a ce que l'on pourrait appeler le potentiel, la force latente, la puissance virtuelle, une énergie productive et créatrice, qui lui permettra de faire à l'occasion œuvre originale; le second, en l'absence de ces dons nécessaires, n'aura accès que dans les domaines

déjà largement explorés, où il pourra d'ailleurs faire encore œuvre utile. Les uns et les autres ont leur tâche à remplir; mais l'intérêt général — comme aussi celui bien compris des intéressés — veut que chacun soit à sa place : *the right man in the right place.* Viser cet idéal doit être la préoccupation constante de ceux à qui la destinée a dévolu le difficile rôle d'arbitres.

A notre époque de renaissance générale, où toutes les institutions et toutes les méthodes sont en cours de révision, on regrette que la grande voix de Ramsay ne puisse plus se faire entendre dans cette grave question de haut enseignement.

Ramsay n'a écrit que fort peu d'ouvrages didactiques. Son petit traité de *Modern Chemistry*, qui a été traduit en français, est un exposé rapide et substantiel des principales notions de philosophie chimique. Les mêmes qualités se retrouvent au plus haut degré dans tous les écrits de Ramsay. On les apprécie surtout dans quelques dissertations où il a développé des idées personnelles, et dont les seuls titres disent assez toute l'originalité : *l'électron considéré comme un élément*; *éléments et énergie; l'hélium dans la nature*; *problèmes présents de Chimie inorganique*, etc.

Ramsay était polyglotte, et il parlait couramment le français et l'allemand. Au Congrès international de Chimie appliquée tenu à Rome en 1906, il fit en français une conférence sur l'*épuration des eaux d'égout*, sujet bien éloigné des questions de haute science où l'on eût pu le croire confiné.

Il venait volontiers dans notre pays. Il l'aimait et y comptait beaucoup d'amis, qui ont de lui des lettres charmantes, pleines d'un naturel abandon. On y garde aussi le souvenir des belles conférences qu'il y a données sur ses découvertes.

Avant la Guerre, il entretenait de même en Allemagne de nombreuses relations, et il y était l'objet des attentions les plus flatteuses. Lors de la célébration du centenaire de l'Université de Berlin, en 1910, les délégués des Universités du monde entier se trouvaient réunis pour la cérémonie principale; Ramsay représentait l'Université de Londres. Quand le kaiser entra dans la salle avec toute sa suite, l'ayant aperçu, il arrêta le cortège et se dérangea pour aller lui serrer la main.

« L'âme de Ramsay — a écrit notre collègue Paul Sabatier dans une très belle étude qu'il a consacrée à sa mémoire — l'âme de Ramsay ne pouvait être conquise par de tels hommages; et, dans plusieurs circonstances, avant la Guerre, où j'ai pu le voir de près, j'ai constaté sa désaffection profonde pour l'Allemagne et pour ses ambitions démesurées ». Ce témoignage pourrait être complété

par le fait bien connu que Ramsay était un des partisans les plus résolus de l'Entente Cordiale.

La Science allemande, qu'il a vue de près, ne lui en a jamais imposé, et il a porté sur elle le jugement le plus sévère. Dans la belle réponse qu'il adressa, en octobre 1914, au manifeste des 93 intellectuels allemands, on trouve ces lignes : « .....Quelques individualités germaniques ont atteint les plus hauts sommets et mérité l'admiration universelle. Mais, en dépit de ces brillantes exceptions, on peut dire que l'originalité n'a jamais été la caractéristique de la race allemande; leur *métier* a surtout consisté dans l'exploitation des inventions et dans la mise en œuvre des découvertes des autres... »; et, plus loin, envisageant l'hypothèse nécessaire de l'anéantissement complet que devra subir la puissance allemande pour la sécurité du Monde, il ajoute : « ...Le progrès de la Science sera-t-il retardé? Je ne le crois pas. Les plus grands travaux dans la pensée scientifique ne sont pas dus à des représentants de la race germanique; de même, les précoces applications de la Science ne viennent pas de chez eux. Autant que nous pouvons le percevoir, il apparaît qu'une mesure restrictive de leur action n'aurait d'autre effet que de délivrer le Monde d'un déluge de médiocrités. »

A la veille de la Guerre, lors de ces tragiques journées de la fin juillet 1914, Ramsay était au Havre, où il assistait, avec Lady Ramsay et son fils, au Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, présidé par M. Armand Gautier. Il prononça un discours à la séance inaugurale et assista aux premières séances de la section de Chimie. Mais visiblement sa pensée était absente. Les nouvelles devenaient chaque jour plus alarmantes. Dès le mercredi 29, comme il était fixé sur les desseins criminels de l'Allemagne, la Guerre lui parut imminente. On ne le revit plus au Congrès.

Ramsay aperçut immédiatement toute la portée et l'enjeu du formidable conflit. La Civilisation, une fois encore aux prises avec la Barbarie, aurait à repousser l'assaut le plus redoutable qu'elle eût encore jamais subi. Il fallait vaincre ou se résigner à l'esclavage.

Dès le début des hostilités, Ramsay, avec son ardent patriotisme se jeta tout entier dans la mêlée. Il lutta par tous les moyens en son pouvoir : par la recherche au laboratoire et par ses suggestions originales, par la plume et par la parole, mises au service de la plus incontestable autorité. Lui aussi aurait pu employer le mot célèbre : « Je fais la guerre ». C'est à la suite de ses persévé-

rants efforts, notamment, que le coton fut, trop tardivement peut-être, déclaré contrebande de guerre. Il mourut en plein combat, à 63 ans, alors que son génie était encore si riche de promesses pour la Science et pour l'Humanité, terrassé par un mal implacable, qui l'emporta en quelques mois. Notre regret unanime sera que la grande joie ne lui ait pas été donnée d'assister à la complète victoire des Alliés, victoire à laquelle il croyait, certes, et de toute l'ardeur de sa foi dans les destinées de nos Patries immortelles, et dans le triomphe final de la morale sur le crime, du droit imprescriptible sur la force brutale.

MESSIEURS,

La disparition prématurée de Ramsay est pour la Science une perte irréparable. En lui un phare puissant s'est éteint. Ce grand chercheur explora la Chimie en conquérant, et les progrès qu'elle lui doit sont des pas de géant. Ramsay servait et honorait l'Humanité, et il a jeté sur sa Patrie un éclat incomparable. Il fut grand non seulement par son génie et son enthousiasme scientifique, mais aussi par l'élévation de son âme, éprise d'idéal, et par la grandeur de son caractère. Il vivra dans la mémoire des hommes, et la postérité placera très haut le nom de Ramsay.

# BIBLIOGRAPHIE

## Des Travaux de Sir William RAMSAY (1).

" A New Method of Forming Orthotoluic Acid, " with Rudolph Fittig, *Ann. Chem., Pharm.*, t. **168**, p. 202.

" On m-Toluic Acid, " with Carl Böttinger, *Ann. Chem. Pharm.*, t. **188**, p. 253.

" Preliminary Note on Aulimony Phosphide, " *Deut. Chem. Ges. Ber.*, t. **6**, p. 1362.

" Hydrogen Persulphide, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **27**, p. 857.

" Sodium Ethylthiosulphate, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **28**, p. 687.

" On Bismuthiferrous Tesseral Pyrites, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **29**, p. 153.

" Dehydration of Hydrates by the Time Method, " *Journ. Chem. Soc*, t. **32**, p. 395.

" On the Decomposition Products of Quinine " (first paper, " Oxidation with Permanganate, " with J. J. Dobbie), *Journ. Chem. Soc.*, t. **33**, p. 102.

" On the Decomposition Products of Quinine, and the Allied Alkaloids " (second paper, " Oxidation of Quinine, Quinidine, Cinchonine, and Cinchonidine with Permanganate, " wilh J. J. Dobbie), *Journ. Chem. Soc.*, t. **35**, p. 189.

" On the Volumes of Liquids at Their Boiling-points, Oblainable from Unit Volumes of Their Gases, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **35**, p. 463.

" On the Heat of Formation of Aniline, Picoline, Toluidine, Lutidine, Pyridine, Dipicoline, Pyrrol, Glycerin and Furfurol, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **35**, p. 696.

" On Picoline and its Derivatives, " *Phil. Mag.*, October, **1876**; October, 1877, and July, 1878.

" On the Volumes of Sodium, Bromine, and Phosphorus at Their Boiling-points, " with D. O. Masson, *Journ. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 49.

" On the Volumes of Some Compounds of the Benzene, Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene Series, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 63.

" On the Atomic Volume of Nitrogen, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 66.

" On the Critical Study of Gases, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **30**, p. 323; t. **31**, p. 194.

(1) Extrait de l'article de R. B. Moore (*loc. cit.*).

" The Halogen Compounds of Selenium, " with F. P. Evans, *Journ. Chem. Soc.*, t. **45**, p. 62.

" The Decomposition of Ammonia by Heat, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **45**, p. 88.

" Determination of Boiling-points, " with S. Young, *Proc. Chem. Soc.*, 1886, p. 181.

" Presence of a Heducing Agent, Probably Hydrogen Peroxide, in Natural Water, " *Proc. Chem. Soc.*, 1886, p. 225.

" The Non-existence of Gaseous Nitrous Anhydride, " with J. T. Crindall, *Journ. Chem. Soc.*, t. **47**, p. 672.

" The Oxides of Nitrogen, " same authors, *Journ. Chem. Soc.*, t. **47**, p. 187.

" A Method for Obtaining Constant Temperatures, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **47**, p. 640.

" On a New Method of Determining the Vapor Pressure of Solids and Liquids and on the Vapor Pressure of Acetic Acid, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **47**, p. 42.

" Influence of Pressure on the Temperature of Volatilization of Solids, " with S. Young, *Proc. Roy. Soc.*, t. **35**, p. 308.

" Influence of Change from Liquid to Solid State on Vapor Pressures, " with S. Young, *Proc. Roy. Soc.*, t. **36**, p. 499.

" Thermal Properties of Ethyl Alcohol, " with S. Young, *Proc. Roy. Soc.*, t. **38**, p. 329.

" Evaporation and Dissociation : A Study of the Thermal Properties of Acetic Acid, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 790.

" Note on the Vapor Density of Chloral Ethyl Alcoholate, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 685.

" On the Vapor Pressure of Bromine and Iodine and on Iodine Monochloride, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 153.

" On the Vapor Pressure of Mercury, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 37.

" The Estimation of Free Oxygen in Water ", with Miss K. J. Williams, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 751.

" Supposed existence of an allotropic modification of nitrogen ", with Miss K. J. Williams, *Proc. Chem. Soc.*, 1886, p. 223.

" So-called Specific Remission, " with S. Young, *Ber.*, t. **18**, p. 2855.

" Do the Statical and Dynamical Methods of Measuring Vapor Pressure Give Identical Results? " A reply to G. W. F. Kahlbaum, with S. Young, *Ber.*, t. **19**, p. 69.

" Nature of Liquids as Show by a Study of the Thermal Properties of Stable and Dissociable Bodies, " with S. Young, *Proc. Chem. Soc.*, 1886, p. 226.

" The Statical and Dynamical Methods of Estimating Vapor Pressure, " with S. Young, *Ber.*, t. **19**, p. 2107.

" A Study of the Thermal Properties of a Mixture of Ethyl Alcohol and Ethyl Oxide, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **51**, p. 755.

" Experiments for the Purpose of Comparing the Equivalent of Zinc with that of Hydrogen, " with H. C. Reynolds, *Journ. Chem. Soc.*, t. **51**, p. 854.

" The Continuous Transition from the Liquid to the Gaseous State of Matter at all Temperatures, " with S. Young, *Phil. Mag.*, t. **23**, p. 435.

" Influence of Change of Condition from the Liquid to the Solid State on Vapor Pressure, " with S. Young, *Phil. Mag.*, t. **23**, p. 61.

" Nature of Liquids as Shown by a Study of the Thermal Properties of Stable and Dissociable Substances, " with S. Young, *Phil. Mag.*, t. **23**, p. 129.

" Nature of Liquids, " with S. Young, *Chem. News*, t. **54**, p. 203.

" Thermal Properties of Ether, " with S. Young, *Proc. Roy. Soc.*, t. **40**, p. 381.

" Thermal Properties of a Mixture of Ethyl Alcohol and Ethyl Oxide, " with S. Young, *Journ. Chem. Soc.*, t. **52**, p. 755.

" The Molecular Weights of Nitrogen Trioxide and Nitrogen Peroxide, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **53**, p. 621.

" Evaporation and Dissociation : Continuous Change from the Gaseous to the Liquid State at All Temperatures, " with S. Young, *Phil. Mag.*, t. **24**, p. 196.

" The Molecular Weights of the Metals, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **55**, p. 521.

" Mixture of Propyl Alcohol and Water, " with S. Young, *Proc. Chem. Soc.*, 1888, p. 101.

" Nitrogen Trioxide and Peroxide, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **57**, p. 590.

" Dissociation of Selenium Chloride, " *Bull. Soc. Chim.*, t. **3**, p. 783.

" Some Ideas about Solution, " *Zeit. physikal. Chem.*, t. **7**, p. 511.

" Pedetic Motion in Relation to Colloidal Solutions, " *Proc. Chem. Soc.*, 1892, 17.

" Note on the Combination of Dry Gases, " *Proc. Chem. Soc.*, 1893, p. 165.

" The Atomic Weight of Boron, " with Miss Aston, *Journ. Chem. Soc.*, t. **63**, p. 207.

" The Boiling-point of Nitrous Oxide at Atmospheric Pressure and the Melting-point of Solid Nitrous Oxide, " with J. Shields, *Journ. Chem. Soc.*, t. **63**, p. 833.

" The Molecular Complexity of Liquids, " with J. Shields, *Journ. Chem. Soc.*, t. **63**, p. 1089.

" The Molecular Formulæ of Some Liquids, as Determined by Their Molecular Surface Energy, " with Miss E. Aston, *Journ. Chem. Soc.*, t. **66**, p. 167.

" Variation of Molecular Surface Energy and Temperature, " with J. Shields, *Phil. Trans.*, t. **184**, p. 647.

" The Critical State, " *Zeit. physikal. Chem.*, t. **14**, p. 486.

" Discovery of Helium in Clevite, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **67**, p. 1107.

" Passage of Hydrogen Through a Palladium Septum, " *Phil. Mag.*, t. **38**, p. 206.

" Complexity and Dissociation of Liquid Molecules, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **56**, p. 171, and *Zeit. physikal. Chem.*, t. **15**, p. 106.

" Molecular Surface Energy of Mixtures of Non-associating Liquids, " with Miss E. Aston, *Zeit. physikal. Chem.*, t. **15**, p. 89.

" Molecular Surface Energy of Ethereal Salts, " with Miss E. Aston, *Proc. Roy. Soc.*, t. **56**, p. 162.

" Gas Showing the Spectrum of Helium, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **58**, p. 65.

" Helium, a Gaseous Constituent of Certain Minerals " (Part. I), *Proc. Roy. Soc.*, t. **58**, p. 81.

" Helium, a Constituent of Certain Minerals, " with J. Norman Collie and M. W. Travers, *Journ. Chem. Soc.*, t. **67**, p. 684.

" Pressure, Volume and Temperature Relations of Rarefied Gases, " with E. C. C. Baly, *Phil. Mag.*, t. **38**, p. 301.

" Occlusion of Oxygen and Hydrogen by Platinum Black, " with L. Mond and J. Shields, *Proc. Roy. Soc.*, t. **58**, p. 242, and *Zeit. anorg. Chem.*, t. **10**, p. 178.

" Helium, a Gaseous Constituent of Certain Minerals " (Part. II; " Density "), *Proc. Roy. Soc.*, t. **59**, p. 325.

" Argon, a New Constituent of the Atmosphere, " with Lord Rayleigh, *Phil. Trans.*, t. **186**, p. 187.

" A Possible Compound of Argon, " *Chem. News*, t. **72**, p. 51.

" Homogeneity of Argon and Helium, " with J. N. Collie, *C. R.*, t. **123**, p. 214, and *Nature*, t. **54**, p. 516.

" Behaviour of Argon and Helium when Submitted to the Electric Discharge, " with J. N. Collie, *Proc. Roy. Soc.*, t. **59**, p. 257.

" Examination of Gases from Certain Mineral Waters, " with A. Kellas, *Proc. Roy. Soc.*, t. **59**, p. 68.

" Method of Comparing Directly the Heats of Evaporation of Different Liquids at Their Boiling-points, " with Dorothy Marshall, *Phil. Mag.*, t. **41**, p. 38.

" Helium and Argon " (Part III, " Experiments Which Show the Inactivity of These Elements "), *Proc. Roy. Soc.*, t. **60**, p. 53.

" Homogeneity of Helium and Argon, " with J. N. Collie, *Proc. Roy. Soc.*, t. **60**, p. 206.

" Attempt to Determine the Adiabatic Relations of Ethylic Oxide, " with E. P. Perman and J. Rose Innes, *Proc. Roy. Soc.*, t. **60**, p. 336.

" Gaseous Constituents of Certain Minerai Substances and Natural Waters, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **60**, p. 442.

" Attempt to Cause Helium or Argon to Pass Through Red-hot Palladium, Platinum, or Iron, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **61**, p. 267.

" Refractivities of Air, Oxygen, Nitrogen, Argon, Hydrogen, and Helium, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **62**, p. 225.

" New Atmospheric Gases, " with M. W. Travers, *C. R.*, t. **126**, p. 1762.

" Occlusion of Oxygen and Hydrogen by Platinum Black, " with L. Mond and J. Shields, *Proc. Roy. Soc.*, t. **62**, p. 50.

" Occlusion of Hydrogen and Oxygen by Palladium, " with L. Mond and J. Shields, *Proc. Roy. Soc.*, t. **62**, p. 290.

" The Newly Discovered Gases and Their Relation to the Periodic Law, " *Ber.*, t. **31**, p. 3111.

" Homogeneity of Helium, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **52**, p. 316.

" Fergusonite, an Endothermal Mineral, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **62**, p. 325.

" Densities of Atmospheric Nitrogen, Pure Nitrogen, and Argon, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **64**, p. 181.

" Preparation, and Some of the Properties of Pure Argon, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **64**, p. 183.

" Specific Gravities of the Halogens at Their Boiling-points, and of Oxygen and Nitrogen, " with J. Drugman, *Journ. Chem. Soc.*, t. **77**, p. 1228.

" Note on the Supposed Formation of an Oxide of Hydrogen Higher than the Dioxide, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **79**, p. 1324.

" Action of Heat on Ethylsulfuric Acid, " with George Rudorf, *Proc. Chem. Soc.*, 1900, p. 177.

" Preliminary Note on Hydrides of Boron, " with H. S. Hatfield, *Proc. Chem. Soc.*, 1901, p. 152.

" Refractivity of the Inactive Gases, " *Arch. Néerland, Sci. Exact. Nat.*, t. 5, p. 356.

" Argon and its Companions, " with M. W. Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. **67**, p. 329.

" Colorimetric Method for Estimating Oxygen Dissolved in Water, " with Ida Homfray, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. **20**, p. 1071.

" Etching Fluid for Micro-metallurgy, " *Chem. News*, t. **87**, p. 291.

" Attempt to Estimate the Relative Amount of Krypton and Xenon in Atmospheric Air, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **71**, p. 421.

" Molecular Surface Energy of Some Mixtures of Liquids, " with Miss Emily Ashton, *Trans. Roy. Irish Acad.*, t. **32**, p. 93.

" Chemical Behaviour of Gutta-percha, " with Miss Harriette Chick and Frank Collingridge, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. **21**, p. 1367.

" Experiments in Radioactivity and the Production of Helium from Radium, " with Frederick Soddy, *Proc. Roy. Soc.*, t. **72**, p. 204.

" Vapor Densities of Some Carbon Compounds : An Attempt to Determine Their Exact Molecular Weight, " with Bertram D. Steele, *Zeit. physikal. Chem.*, t. **44**, p. 348.

" Properties and Changes of Radium Emanation, " *C. R.*, t. **138**, p. 1388.

" Occurrence of Thorium in Ceylon, " *Nature*, t. **69**, p. 583, 559.

" Spectrum of Radium Emanation, " with John Norman Collie, *Proc. Roy. Soc.*, t. **73**, p. 470.

" Further Experiments on the Production of Helium from Radium, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **73**, p. 346.

" Decomposition of Water by Radium, " *Meddel. K. Vet. Akad. Nobelinst.*, t. **1**, p. 909.

" A New Element, Radiothorium, the Emanation of Which is Identical with that of Thorium, " *Journ. Chim. Phys.*, 1905, t. **3**, p. 617.

" Determination of the Amounts of Neon and Helium in Atmospheric Air, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **76**, p. 111.

" Chemical and Electrical Changes Induced by Ultra-violet Light, " with J. F. Spencer, *Phil. Mag.*, t. **12**, p. 397.

" The Chemical Action of the Radium Emanation " (Part I, " Action on Distilled Water "), *Journ. Chem. Soc.*, t. **91**, p. 931 ; *Proceedings*, 1907, p. 182.

" Some Properties of Radium Emanation, " with A. T. Cameron, *Journ. Chem. Soc.*, t. **91**, p. 1266; *Proceedings*, 1907, p. 178.

" The Chemical Action of Radium Emanation " (Part II, " On Solutions Containing Copper and Lead and on Water "), *Journ. Chem. Soc.*, t. **91**, p. 1593; *Proceedings*, 1907, p. 217.

" Selenium Hexafluoride " *C. R.*, t. **144**, p. 1042.

" The Chemical Action of the Radium Emanation, " with A. T. Cameron (Part III, " On Water and Certain Gases, "), *Journ. Chem. Soc.*, t. **93**, p. 966.

" The Chemical Action of Radium Emanation " (Part IV, " On Water "), with A. T. Cameron, *Journ. Chem. Soc.*, t. **93**, p. 992; *Proceedings*, 1908, p. 133.

" Percentage of the Inactive Gases in the Atmosphere " (a correction), *Proc. Roy. Soc.*, t. **80**, p. 599.

" Search for Possible New Members of the Inactive Series of Gases," *Proc. Roy. Soc.*, t. **81**, p. 178.

" Lithium in Radio-active Minerals, " with A. T. Cameron, *C. R.*, t. **146**, p. 456.

" Spectrum of Radium Emanalion, ' with A. T. Cameron, *Proc. Roy. Soc.*, t. **81**, p. 210.

" Some Physical Properties of Radium Emanation, " with R. W. Gray, *Journ. Chem. Soc.*, t. **95**, p. 1073; *Proceedings*, 1909, p. 161.

" Liquid and Solid Radium Emanation, " with R. W. Gray, *Proc. Chem. Soc.*, 1909, p. 82.

" Instability of Radium Bromide, " *Monatsh.*, t. **29**, p. 1013.

" Action of Radium Emanation on the Elements of the Carbon Group, " with F. L. Usher, *Ber.*, t. **42**, p. 2930.

" The Half-life Period of Radium " (a correction), with R. W. Gray, *Journ. Chem. Soc.*, t. **97**, p. 185.

" The Density of the Radium Emanation, " with R. W. Gray, *C. R.*, t. **151**, p. 126.

" Action of Niton on Thorium Salts, " *C. R.*, t. **153**, p. 373.

" The Density of Niton, and the Disintegration Theory, " wiht R. W. Gray, *Proc. Roy. Soc.*, t. **84**, p. 536.

" The Formation of Neon as a Product of Radio-active Change, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **101**, p. 1367.

" An Analysis of the Waters of the Thermal Springs of Bath, " with James Orme Masson, *Journ. Chem. Soc.*, t. **101**, p. 1376.

" Monatomicity of Neon, Krypton, and Xenon, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **86**, p. 100.

" The Mineral Waters of Bath, " *Chem. News*, t. **105**, p. 133.

" Atomic Weight of Radium, " with R. Whytlaw Gray, *Proc. Roy. Soc.*, t. **86**, p. 270.

" The Presence of Helium in the Gas from the Interior of an X-ray Bulb, " *Journ. Chem. Soc.*, t. **103**, p. 264.

" A Hypothesis of Molecular Configuration on Three Dimensions of Space, " *Proc. Roy. Soc.*, t. **92**, p. 451.

# SUR LA
# DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

**Conférence faite devant la Société Chimique de France le 6 Juin 1919**

**Par Sir William POPE**
K. B. E., M. A., D. Sc., F. R. S.
Professeur à l'Université de Cambridge.

Les conférences de la Société Chimique furent instituées par Dumas en 1860, dans le but de présenter à ses jeunes confrères un coup d'œil sur les grands chapitres de la Chimie. La première conférence, sur la dissymétrie moléculaire, fut faite en janvier 1860 par Louis Pasteur, à l'aube d'une époque d'activité scientifique sans exemple. Les conférences continuèrent, en deux séries, jusqu'en 1914, et leur publication a joué, j'ose le dire, un grand rôle en détournant l'attention de nos jeunes chimistes des menus détails de leur travail de laboratoire pour la concentrer sur les grands problèmes fondamentaux de la science.

Après une interruption de cinq ans, une troisième série de vos conférences commence aujourd'hui, au début, je l'espère du moins, d'une époque où la chimie fera des progrès encore plus grands qu'auparavant. Et permettez-moi, Messieurs, de vous dire que j'apprécie bien haut l'honneur que vous m'avez fait en m'invitant à inaugurer cette troisième série de conférences par un discours qui porte le même titre que celui choisi, il y a bientôt 60 ans, par votre illustre compatriote. On comprendra, d'ailleurs, qu'un chimiste anglais ait le privilège de vous exposer les développements d'un sujet dans lequel notre connaissance de la constitution chimique présente ses aspects les plus délicats et les plus subtils. Ce sont, en effet, vos compatriotes ou les miens qui ont établi presque tous les grands points de repère dans le développement de la

science chimique. Passons en revue très rapidement et très brièvement, les étapes les plus importantes de ce développement.

La seconde moitié du XVIIIe siècle a vu apparaître en Angleterre et en France beaucoup de chimistes d'une habileté et d'une clairvoyance extraordinaires, dont les efforts ont abouti, on peut le dire, à la fondation par Lavoisier de la science moderne de la Chimie. Au commencement du XIXe siècle, en 1803, Jolm Dalton énonçait la théorie atomique, où il exprimait distinctement cette vue moderne que la molécule d'un composé chimique est formée par la combinaison d'atomes d'éléments en rapports numériques simples. Quoiqu'elle devint sur-le-champ un stimulant puissant de la pensée chimique, la théorie atomique resta une pure hypothèse jusqu'à il y a quelques années, quand les recherches remarquables de Perrin sur le mouvement Brownien fournirent une preuve définitive de l'existence de la molécule, et imposèrent enfin silence aux extravagantes spéculations métaphysiques d'Ostwald et de son école, au sujet du caractère hypothétique de la théorie atomique. En 1852, la notion de valence fut formulée par Frankland qui constata plus tard, en 1856, la télravalence du carbone, et introduisit une méthode diagrammatique pour la représentation de la constitution moléculaire, méthode qu'on attribue ordinairement à Kékulé. A cette époque, il existait une grande confusion dans la pensée chimique, résultat inévitable de l'existence simultanée de deux systèmes de nomenclature; mais plusieurs chimistes français, tels que Laurent et Dumas, se distinguèrent par la clarté de leur pensée et de leur expression. Un des mémoires les plus remarquables qui aient jamais été publiés sur la constitution chimique est celui dans lequel Couper a signalé pour la première fois le pouvoir que possède le carbone d'entrer en combinaison avec lui-même (1).

La théorie atomique de Dalton montra que la molécule chimique avait une composition bien définie: l'extension de la théorie introduite par la notion de valence de Frankland avec ses conséquences montra qu'un arrangement défini et déterminable, c'est-à-dire la constitution moléculaire, s'harmonise avec la composition moléculaire. Ces vues théoriques furent développées si complètement et si logiquement qu'elles amenèrent immédiatement un élargissement très appréciable de l'horizon chimique; elles ne furent pas, cependant, développées si rapidement au point de marcher de pair avec les faits qu'elles devaient coordonner et même, avant 1860,

(1) *Ann. Chim. phys.*, 1858 (3), t. 53, p. 469.

des observations s'accumulèrent rapidement qui fournirent une preuve irréfutable de l'insuffisance des théories embryonnaires de la constitution chimique. C'est Pasteur qui, plus que tout autre, mit au jour ces faits nouvellement constatés; ils formèrent la matière d'un chapitre nouveau et fécond, la stéréochimie, qui s'occupe de la configuration de la molécule chimique, c'est-à-dire de la manière dont les atomes constituants de la molécule se trouvent arrangés dans l'espace à trois dimensions.

Les origines de la stéréochimie se trouvent dans une observation faite par le cristallographe Hauy; ce savant abbé avait démontré que le cristal de roche, le quartz, se présente sous deux formes cristallines qui ne sont pas identiques, mais dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir. En 1811, Arago découvrit que le cristal de roche est doué de pouvoir rotatoire, et, en 1820, Herschel, le physicien anglais, reconnaît une correspondance entre le signe du pouvoir rotatoire et la forme de l'individu cristallin; le même signe de pouvoir rotatoire s'attache toujours à la même forme cristalline. En 1813, Biot constata que beaucoup de substances organiques, comme le sucre et l'acide tartrique, sont également douées du pouvoir rotatoire, mais à l'état liquide ou amorphe.

Dans cette série d'observations, Pasteur discerna une analogie qui était destinée à étendre énormément notre connaissance de la molécule chimique. La forme cristalline présentée par le quartz n'est pas superposable à son image dans un miroir. Pasteur l'a distinguée comme « dissymétrique »; aujourd'hui on nomme une telle forme « énantiomorphe ». La relation qui existe entre les deux formes cristallines du quartz est celle de l'énantiomorphisme; par rapport au signe opposé du pouvoir rotatoire des deux formes, on les nomme aussi des « inverses optiques ».

Pasteur a reconnu que, puisque la dissymétrie et le pouvoir rotatoire du quartz n'existent que dans l'état cristallin, cet énantiomorphisme est déterminé en entier par une dissymétrie d'arrangement des particules dans la structure cristalline. Mais, puisque le pouvoir rotatoire du sucre et de l'acide tartrique apparaît à l'état dissous, il faut, selon Pasteur, reconnaître que les molécules chimiques de ces composés sont dissymétriques ou énantiomorphes.

Poursuivant cette analogie, Pasteur continua l'étude cristallographique des tartrates métalliques commencée par de la Provostaye, et réussit à démontrer que l'activité optique des dissolutions de ces sels est accompagnée d'un énantiomorphisme des

cristaux eux-mêmes ; de plus, le même signe de pouvoir rotatoire s'attache toujours à la même forme énantiomorphe du cristal. L'analogie est maintenant complète : la dissymétrie, l'énantiomorphisme et le pouvoir rotatoire du quartz sont une fonction d'un énantiomorphisme de la structure cristalline ; le pouvoir rotatoire des dissolutions et la dissymétrie des cristaux de l'acide tartrique et ses sels métalliques sont nécessairement fonctions de l'énantiomorphisme de la molécule chimique. Pasteur fut amené à conclure que des isomères chimiques peuvent exister qui, tout en étant identiques quant à leur composition et constitution moléculaires, se distinguent par l'énantiomorphisme inverse de leurs configurations moléculaires. Le raisonnement et la série d'expériences qui aboutirent à cette conclusion sont rapportés dans la première de vos conférences avec une telle précision et une telle clarté que, soixante ans plus tard, nous n'y trouvons rien ni à expliquer ni à corriger.

Qu'il me soit permis de faire ici une digression. Les découvertes de Pasteur firent époque à cause de leur nouveauté et des conséquences qu'elles laissèrent entrevoir, mais, cependant, elles paraissent avoir reçu une approbation immédiate et générale. Ceci fut dû, en partie du moins, à ce qu'en 1849, l'Académie des Sciences chargea une Commission, composée de Dumas, Regnault, Balard et Biot, d'examiner les expériences et les conclusions présentées par Pasteur (1). On fit de même en 1826, quand une Commission composée de Vauquelin, Thenard et Gay-Lussac, reçut la mission de faire une enquête sur la découverte du brome annoncée par Balard (2). Il est hors de doute qu'aujourd'hui, où de nouvelles découvertes d'une importance fondamentale se suivent rapidement, le jugement de tribunaux aussi autorisés aurait une influence marquée sur l'acceptation générale des faits nouveaux.

Mais revenons à notre sujet. J'ai essayé de faire voir que les travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire devancèrent de beaucoup la théorie de la constitution moléculaire. Pasteur lui-même fit toujours preuve d'un instinct remarquable en poursuivant ses recherches, instinct qui fut le résultat ou la cause de son respect de l'essentiel et de son indifférence pour tout détail sans importance immédiate. Voilà pourquoi il ne fit qu'annoncer sa grande découverte que la molécule chimique est douée d'une structure tellement rigide que sa configuration doit être prise en

(1) *Ann. Chim. phys.*, 1850 (3), t. **28**, p. 99.
(2) *Ann. Chim. phys.*, 1826 (2), t. **32**, p. 382.

considération à l'égal de sa constitution et de sa composition, et laissa à d'autres le soin de discuter la théorie délicate qu'on pouvait en tirer. Tout en reconnaissant la force de la valeur des déductions théoriques de Pasteur, il faut avouer qu'il plaça toute question de théorie bien au-dessous de l'expérience dans ses travaux.

Ce ne fut qu'en 1874 que le chimiste français Le Bel et le chimiste hollandais Van't Hoff donnèrent en même temps à la théorie moléculaire le développement nécessaire pour expliquer les résultats obtenus par Pasteur avant 1860 (1). Ces deux savants attribuèrent la dissymétrie ou l'énantiomorphisme moléculaire des substances douées de l'activité optique à l'état amorphe à la présence dans la molécule d'un atome de carbone « asymétrique ». Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone qui est attaché à quatre atomes ou radicaux univalents différents, Selon la théorie de Le Bel et Van't Hoff ces quatre radicaux se trouvent placés aux quatres sommets d'un tétraèdre dont l'atome asymétrique occupe le centre. La dissymétrie moléculaire constatée par Pasteur demande une certaine disposition dans l'espace des atomes constituants de la molécule ; cette disposition est donnée par l'arrangement des quatre radicaux univalents autour de l'atome central de carbone selon la conception de Le Bel et Van't Hoff.

On n'a pas besoin d'insister dans une réunion de chimistes sur les vastes possibilités ouvertes par les quelques pages de ces deux mémoires de Le Bel et Van't Hoff ; on ne tarda pas à s'apercevoir qu'on possédait maintenant un nouveau schéma théorique, venant s'ajouter à la méthode ordinaire pour envisager la constitution moléculaire et qu'il laissait entrevoir tout un terrain nouveau à exploiter dans la chimie. L'isomérie des composés de constitution simple, tels que les acides lactique et tartrique, doués de pouvoir rotatoire, fut expliqué ; une direction à suivre dans l'étude des composés plus complexes, tels que les sucres hexoses, fut indiquée, et une confiance croissante s'établit dans la valeur de la théorie de la constitution chimique qui inspira une infinité de belles recherches expérimentales.

Pendant les soixante ans qui se sont écoulés depuis la conférence si profondément réfléchie que Pasteur a faite devant cette Société sur la dissymétrie moléculaire, les conclusions qu'a énoncées le fondateur de la stéréochimie ont été le point de départ

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1874, t. 22, p. 337 ; 1875, t. 23, p. 295.

de nombreuses recherches qui ont abondamment enrichi la science. Ce n'est pas sans discussion, cependant, qu'on a accepté toutes ses conclusions principales; prenons, par exemple, la suivante : « Lorsque les atomes élémentaires des produits organiques sont groupés dissymétriquement, la forme cristalline du corps manifeste cette dissymétrie moléculaire par l'hémihédrie non superposable. La cause de l'hémihédrie est donc reconnue ». De toutes les conclusions sur le pouvoir rotatoire qu'a formulées Pasteur, c'est la seule qui ait toujours subi des critiques (1) et même pendant ces derniers mois Jaeger a cru devoir l'appuyer par des expériences importantes. Pour bien comprendre toute la signification de cette conclusion, il faudra passer brièvement en revue nos connaissances actuelles sur la structure cristalline. Toutes les propriétés des solides cristallins sont en accord complet avec une hypothèse simple sur l'arrangement des particules de la structure cristalline; cette hypothèse nous dit que l'arrangement des molécules, des atomes et de toute autre particule ou unité de la structure cristalline qu'on peut distinguer, est géométriquement homogène, c'est-à-dire que l'arrangement est tel que les points matériels se répètent d'une façon uniforme et se trouvent partout dans la même position relative à l'intérieur de la structure cristalline. L'étude géométrique de la structure cristalline permet de fixer combien de types différents d'arrangements homogènes de points dans l'espace sont possibles : elle peut définir ces types et les classer dans les 32 systèmes de symétrie reconnus qui peuvent posséder les solides cristallins. Cette étude entièrement géométrique a été à peu près achevée par Bravais, Fedorow et Barlow; on sait maintenant qu'il existe 230 manières géométriquement homogènes de distribuer la matière, ou des points qui la représentent, dans l'espace, et que ces 230 types de structure homogène sont compris dans les 32 systèmes de symétrie que l'on remarque chez les solides cristallins.

Parmi les 32 systèmes cristallins, il y en a 11 qui sont énantiomorphes ou non superposables à leurs images dans un miroir; la conclusion de Pasteur, ci-dessus rappelée demande que toute substance douée de pouvoir rotatoire à l'état amorphe cristallise dans un de ces onze systèmes énantiomorphes. L'étude géométrique nous mène à la conclusion que toute substance qui, comme le quartz, n'est douée de pouvoir rotatoire que dans l'état cris-

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. 29, p. 1692; 1897, t. 30, p. 98; *Trans. Chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 606.

tallin, doit affecter un des 230 types d'arrangement homogène qui appartient à un des onze systèmes cristallins énantiomorphes mais qui peut être subdivisé d'une façon géométriquement homogène en particules moléculaires qui ne sont pas elles-mêmes énantiomorphes ; ces types d'arrangement doivent leur dissymétrie à un énantiomorphisme d'arrangement de particules qui ne possèdent pas un énantiomorphisme de configuration. Tous les composés, tels les sucres et l'acide tartrique, qui ne sont doués de pouvoir rotatoire qu'à l'état amorphe, doivent prendre l'état cristallin, selon un des 230 types homogènes qui appartiennent aux onze systèmes non superposables et qu'on ne peut subdiviser géométriquement qu'en molécules constituantes d'une forme énantiomorphe. L'étude géométrique nous apprend qu'on ne peut pas construire un type d'arrangement non énantiomorphe des particules moléculaires qui sont elles-mêmes énantiomorphes. On est donc forcé de conclure que chaque substance douée de pouvoir rotatoire à l'état amorphe doit cristalliser dans un des onze systèmes cristallins non superposables.

Il faut maintenant faire deux observations. D'abord, si la conclusion de Pasteur sur la forme cristalline des composés dissymétriques n'est pas juste dans toutes ses applications, la théorie géométrique de la structure cristalline, qu'on s'est accoutumé à regarder comme presque complète, doit être abandonnée. En second lieu, tous les cristallographes savent bien qu'il est souvent très difficile de constater précisément le type de symétrie que présente une substance cristalline quelconque; dans la plupart des cas il est aisé de reconnaître la symétrie maximum qui peut être présente, mais il est toujours très difficile de démontrer d'une façon définitive la présence de quelques-uns des éléments de la symétrie. Lorsque ces éléments de symétrie sont présents, la forme cristalline n'est pas énantiomorphe, tandis qu'en leur absence la forme est non superposable. Pour bien pouvoir vérifier par l'expérience la conclusion de Pasteur, nous devons donc attendre qu'on nous donne une méthode infaillible pour déterminer la symétrie cristalline. Nous avons cependant tout lieu de croire que les convictions de Pasteur sur la forme cristalline des corps actifs sont correctes. En passant, on peut remarquer que les recherches récentes des Bragg, père et fils, sur la diffraction des rayons X des surfaces cristallines, ont fourni une confirmation brillante de la théorie actuelle de la structure des cristaux.

Pasteur a établi que si un corps est doué de pouvoir rotatoire, il existe toujours un isomère de ce corps, dont les propriétés

générales sont identiques aux siennes, et que les deux inverses optiques ont la propriété de s'unir pour donner un produit inactif par compensation, qu'on appelle un racémique. Il a ensuite étudié les méthodes que l'on peut employer pour séparer les deux inverses optiques des racémiques ; il nous a donné trois méthodes types pour faire cette opération. Quoique ces trois méthodes aient reçu un grand développement depuis soixante ans, personne n'a encore découvert une méthode nouvelle qui se distingue nettement des anciennes.

La première des méthodes énoncées par Pasteur ne s'applique que dans les cas très rares où les deux inverses optiques cristallisent séparément au sein d'une solution, sans former un composé racémique ; dans ces cas le racémique n'est qu'un mélange. L'exemple classique de cette méthode donné par Pasteur consiste à laisser une solution aqueuse du tartrate racémique ammoniacosodique cristalliser lentement à la température ordinaire. Les grands cristaux des deux sels tartriques se forment côte à côte au sein de la solution et peuvent être séparés mécaaiquement ; chaque individu cristallin se compose uniquement ou du tartrate droit ou du tartrate gauche. Une application ingénieuse et pratique de cette méthode a été fait par Purdie et Walker (1) ; ces savants ont amorcé une dissolution sursaturée du lactate racémique ammoniaco-zincique avec un cristal du même sel de l'acide lactique dextrogyre ou lévogyre, et ont obtenu un dépôt immédiat et abondant de sel actif. Le procédé ainsi indiqué est bien le meilleur que l'on possède pour dédoubler l'acide lactique racémique.

La deuxième méthode de dédoublement d'un racémique repose sur le fait que les micro-organismes ne consomment pas deux inverses optiques avec la même facilité. Pasteur a soumis une dissolution d'un sel de l'acide tartrique racémique à une fermentation provoquée par le *Penicillium glaucum*, et a constaté que l'acide tartrique dextrogyre est entièrement détruit tandis que l'inverse optique reste intact dans le liquide. Emile Fischer s'est beaucoup servi de cette méthode pour isoler les isomères de la configuration lévogyre des hexoses synthétiques et racémiques.

La troisième méthode que nous a donnée Pasteur consiste dans la préparation d'un composé de la substance racémique avec un autre doué de pouvoir rotatoire et dans la cristallisation fractionnée du produit. La substance racémique est un mélange des

(1) *Trans. Chem. Soc.*, 1893, t. 63, p. 1143.

deux inverses, *d*—A et *l*—A, qui forment avec le composé actif, *d*—B, les deux produits, *d*—A, *d*—B et *l*—A, *d*—B; puisque ces produits ne sont pas des inverses optiques, leurs propriétés générales ne sont plus identiques, et on peut les séparer par cristallisation fractionnée. Pasteur constata que l'alcaloïde dextrogyre, cinchonicine, donne deux sels avec l'acide tartrique racémique, et que « les premières cristallisations sont formées de tartrate gauche de cinchonicine parfaitement pur »; des deux sels produits, *d*—A, *d*—B et *l*—A, *d*—B, le second est le moins soluble et se sépare facilement du premier pendant la cristallisation. Cette troisième méthode a reçu de nombreuses applications, mais sans qu'on ait étendu la conception fondamentale qui a amené Pasteur à sa découverte; en y réfléchissant un peu on verra que c'est bien la méthode qui doit s'appliquer le mieux dans la plupart des cas. La première méthode n'est que rarement possible; elle suppose la non formation d'un composé racémique et ce cas ne se rencontre que rarement. La deuxième méthode ne trouve qu'une application restreinte; la plupart des produits synthétiques sont toxiques aux micro-organismes, et enfin la méthode entraîne la destruction d'une moitié du racémique et nous rend l'autre moitié bien souillée par les résidus de la culture. Comme illustration de sa troisième méthode Pasteur s'est borné au dédoublement d'un acide racémique par le moyen d'un alcaloïde actif; mais le dédoublement des bases synthétiques et racémiques est d'une importance considérable, eu égard à la constitution moléculaire des dérivés de l'ammonium, du sultonium, et d'autres classes de substances dont les structures ont intrigué le chimiste depuis si longtemps. Pasteur ne s'est pas occupé de ces questions, et ce fut Ladenburg qui effectua le premier le dédoublement d'une base racémique; ce résultat fut obtenu en faisant cristalliser le coniine synthétique avec de l'acide tartrique dextrogyre. Cependant la plupart des sels organiques de l'acide tartrique ne cristallisent pas bien, surtout dans un milieu qui renferme un second sel qui ressemble un peu au premier. L'emploi de la troisième méthode prit un grand développement lorsqu'on imagina d'utiliser dans le dédoublement des bases racémiques des acides énantiomorphes dont les sels se prêtent mieux à la technique de la cristallisation fractionnée.

Trois raisons principales incitent à ne pas se servir de l'acide tartrique dans le dédoublement d'une base racémique. C'est un acide très faible qui ne se combine qu'avec les bases fortes pour donner des sels qui subissent une forte dissociation hydrolytique

en présence de l'eau. C'est un acide alcool, et ses sels sont donc en général très solubles et ne cristallisent qu'avec grande peine. C'est un acide bibasique et on ne peut jamais prévoir s'il va former un sel normal ou un sel acide.

Des considérations semblables nous ont amené à vouloir remplacer l'acide tartrique par une série d'acides sulfoniques dérivés du camphre. L'acide bromocamphresulfonique dextrogyre présente les avantages suivants sur l'acide tartrique comme moyen d'effectuer le dédoublement d'une base racémique : c'est un acide presque aussi fort que l'acide sulfurique et qui forme donc des sels stables même avec les bases les plus faibles; son poids moléculaire est grand et ses sels sont donc en général peu solubles et se purifient facilement par cristallisation. C'est un acide monobasique qui ne donne que des sels normaux et dans une dissolution aqueuse à 1 ou 2 0/0, ses sels subissent une dissociation électrolytique presque complète, propriété dont on peut se servir pour suivre le cours d'un dédoublement.

On pourrait citer de nombreux dédoublements des bases racémiques où l'on a mis en œuvre l'acide bromocamphresulfonique ou un autre acide de la même série. Sans nous arrêter aux détails do ces expériences, nous pourrons remarquer que l'emploi des acides forts qui fournissent des sels peu solubles, nous permet d'appliquer à la troisième méthode de dédoublement quelques-uns des principes élémentaires tirés de la théorie de l'équilibre des systèmes mixtes. Des deux sels cristallins, $d$—A, $d$—B et $d$—A, $l$—B, produits d'une base racémique, $d$—B, $l$—B, et d'un acide actif, $d$—A, l'un, soit $d$—A, $d$—B, est toujours moins soluble que l'autre; la différence peut ne pas être grande, mais elle existe toujours. On devrait pouvoir utiliser celle différence de solubilité, même quand elle est minime, pour empêcher la formation du sel plus soluble, $l$—B, $d$—A ; il est évident que si cela peut se réaliser le dédoublement doit pouvoir se faire sans qu'il soit besoin de recourir à la cristallisation fractionnée, vu que le seul sel qui peut se produire est le moins soluble, $d$—B, $d$—A.

Pour vous épargner une explication plus longue, je vous montrerai une expérience actuelle qui éclairera la question. J'ajoute une dissolution du bromocamphresulfonate dextrogyre d'ammonium à une dissolution du chlorhydrate de tétrahydro-β-naphtylamine racémique ; les proportions selon lesquelles les réactifs se trouvent ainsi mélangés sont indiquées par l'équation suivante :

$$d\text{—B, HCl} + l\text{—B, HCl} + NH^3,\ d\text{—A}$$
$$= d\text{—B, } d\text{—A} + NH^4Cl + l\text{—B, HCl}$$

La théorie d'équilibre des systèmes mixtes exige que la phase d'un tel système qui doit cristalliser soit le composé le moins soluble dont la formation est possible dans le système. Dans le cas présent, ce composé est le sel *d* — A, *d* — B ; aussitôt les deux dissolutions mélangées, la séparation du sel *d* — A, *d* — B, commence, et puisque cette substance est très peu soluble, le dédoublement s'effectue à peu près quantitativement. La base lévogyre est retenue comme chlorhydrate très soluble dans les liqueurs mères.

J'ai déjà fait remarquer que les sels des acides camphresulfoniques subissent une dissociation électrolytique à peu près complète dans leurs dissolutions aqueuses; cette propriété nous aide bien souvent à savoir si un dédoublement est en train de réussir ou non. La table suivante donne les pouvoirs rotatoires moléculaires des camphresulfonates dextrogyres des tétrahydroquinaldines dextrogyre et lévogyre, du chlorhydrate de tétrahydroquinaldine lévogyre et du camphresulfonate d'ammonium dextrogyre en dissolution aqueuse (1).

| | $[M]_D$. | |
|---|---|---|
| | Observé. | Calculé. |
| 1. *d* — A, *d* — B ..... | + 173,3 | » |
| 2. *l* — B, *d* — A ..... .... | — 69,5 | » |
| 3. *l* — B, HCl ..... | — 121,7 | — 124,4 |
| 4. $NH^3$, *d* — A ..... | + 51,7 | + 51,9 |

Dans les dissolutions aqueuses et diluées dont il s'agit, les pouvoirs rotatoires moléculaires sont tout simplement les sommes des valeurs correspondantes des ions doués de pouvoir rotatoire qui proviennent des sels actifs. Pourvu que la dissociation électrolytique soit à peu près complète, les relations suivantes doivent se présenter entre les pouvoirs rotatoires moléculaires des sels cités dans la table :

$$[M] \text{ de } d - B,\ d - A + [M] \text{ de } l - B,\ d - A$$
$$= 2[M] \text{ de l'ion de } d - A = 2x + 51,9$$
$$[M] \text{ de } l - B,\ d - A - [M] \text{ de } d - B,\ d - A$$
$$= 2[M] \text{ de l'ion de } d - B = 2x - 121,4$$

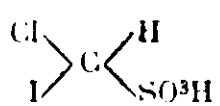
Les valeurs ainsi calculées s'accordent assez bien avec les valeurs observées pour le chlorhydrate de tétrahydroquinaldine lévogyre et le camphre-sulfonate dextrogyre d'ammonium. On

(1) *Trans. Chem. Soc.*, 1899, t. 75, p. 1086.

peut donc contrôler la marche d'un dédoublement en cours par des déterminations du pouvoir rotatoire des sels obtenus pendant la cristallisation.

Depuis quelques temps on a imaginé plusieurs développements de la troisième méthode de Pasteur ; on s'est servi de la condensation d'un aldéhyde actif ou d'une hydrazine active pour dédoubler des bases racémiques (1). L'emploi des oxyméthylènecamphres dextrogyres et lévogyres nous a fourni un procédé pratique pour le dédoublement des bases racémiques primaires et secondaires (2).

J'ai déjà fait remarquer qu'une explication complète des conclusions audacieuses tirées par Pasteur dans le domaine de la dissymétrie moléculaire entre les années 1840 et 1850 ne fut rendu possible que par l'application de la théorie du carbone asymétrique faite par Le Bel et Van't Hoff en 1874. La nouvelle théorie rencontra beaucoup de résistance et même de ridicule ; on sourit aujourd'hui à la lecture des critiques qu'on en lit (3). Les chimistes de la vieille école n'étaient pas du tout disposés à convenir qu'une molécule organique est construite avec la rigidité indiquée par une configuration énantiomorphe. La théorie du carbone asymétrique, cependant, se montra bientôt si féconde et si capable de coordonner un nombre infini de faits obscurs et divers, qu'elle triompha enfin de toute opposition ; elle est devenue aujourd'hui un des principes les plus universellement reconnus de la chimie. Même les composés les plus simples peuvent présenter deux isomères énantiomorphes doués de pouvoir rotatoire, pourvu qu'on puisse distinguer un atome de carbone asymétrique dans la formule constitutionnelle. L'acide chloroiodométhane-sulfonique :




dont la molécule ne renferme qu'un atome de carbone, a pu être dédoublé en isomères actifs parce que cet atome de carbone est asymétrique. Ce n'est pas sans intérêt qu'on remarque que cet acide, qui contient moins de 5 0/0 de carbone, est doué d'un pouvoir rotatoire très persistant. Une confirmation des plus étendues est donc fournie à la conclusion que formula Pasteur dans sa

(1) Erlenmeyer et Arnold, *Ann.*, 1904, t. **337**, p. 307 ; *Ber.*, 1903, t. **36**, p. 1192.

(2) Pope et Read, *Trans. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 2325.

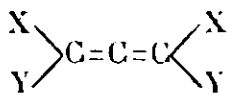
(3) Kolbe, *Journ. f. prakt. Chem*, 1877, t. **15**, p. 473.

Conférence : « L'existence de cette même dissymétrie se traduit, en outre, par la propriété optique rotatoire. »

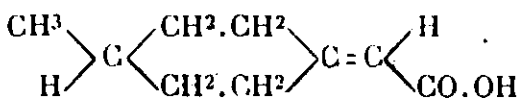
Le Bel et Van't Hoff affirmèrent qu'on ne connaissait dans leur temps aucune substance, douée de pouvoir rotatoire à l'état amorphe, dont la molécule ne contint pas un atome de carbone asymétrique, mais ils signalèrent d'une façon explicite que de tels composés pouvaient se présenter. Ils allèrent même jusqu'à reconnaître que cet élément de la constitution chimique, le carbone asymétrique, n'était pas la cause de la dissymétrie mais plutôt un signe révélateur de l'existence de la dissymétrie moléculaire. Pour qu'une substance puisse être douée de pouvoir rotatoire il faut qu'elle possède une configuration énantiomorphe.

Comme conséquence indirecte de l'étude géométrique de la structure cristalline, on peut aujourd'hui préciser plus exactement la relation qui existe entre la configuration moléculaire et l'activité optique. Pour qu'une configuration solide soit énantiomorphe il n'est pas nécessaire qu'elle soit absolument dissymétrique, c'est-à-dire, entièrement dépourvue des éléments de symétrie géométrique. Une figure solide est énantiomorphe si elle ne possède pas un centre de symétrie ; si un centre de symétrie est présent, la figure n'est pas énantiomorphe. La condition essentielle de l'énantiomorphisme est donc l'absence d'un centre de symétrie.

Van't Hoff imagina une classe de composés chimiques qui devaient se présenter en configurations énantiomorphes et jouir du pouvoir rotatoire sans contenir un atome de carbone asymétrique. Les substances :



appartiennent à cette classe ; la configuration solide est assez symétrique, mais elle ne contient ni centre de symétrie ni carbone asymétrique. Quoique ce cas n'ait pas encore été réalisé, un autre qui lui est intimement lié est déjà connu. L'acide méthyl-1-cyclohexylidène-4-acétique :



a été dédoublé ; la configuration solide ne contient pas de carbone asymétrique, mais, puisqu'elle ne possède pas de centre de symétrie, elle doit correspondre à deux inverses doués du pouvoir rotatoire (Perkin, Pope and Wallace, *Trans. Chem. Soc.*, 1909, t. 95,

1789). On a dans ce cas réalisé pleinement la conception de Pasteur, que la dissymétrie moléculaire est la cause première du pouvoir rotatoire; Le Bel et Van't Hoff ne se sont occupés que du cas particulier où la dissymétrie moléculaire s'associe à la présence d'un carbone asymétrique.

On peut facilement se convaincre que la théorie et la pratique de la chimie vont toujours de pair. La marche rapide du développement de la chimie organique a facilité d'une façon tout à fait remarquable le progrès des théories chimiques. La stéréochimie nous offre des illustrations nombreuses de l'existence de cette relation.

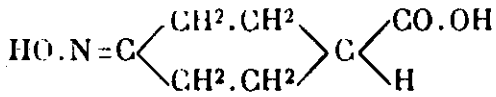
En 1891, Le Bel chercha à étendre à l'atome pentavalent d'azote l'idée qu'il s'était faite du carbone asymétrique. Il essaya de préparer le chlorure de méthyléthylpropylisobutylammonium par les procédés qui se trouvaient à sa portée, pour le dédoubler par la première méthode de Pasteur. (*C. R.*, **1891**, t. **112**, p. 724.)

Malheureusement, les méthodes pratiques de la Chimie organique dont on disposait, il y a trente ans, n'étaient pas suffisamment développées pour se prêter à la préparation d'un composé organique d'une telle complexité. On trouva plus tard qu'il n'y avait pas lieu de s'étonner qu'une telle synthèse n'ait pas réussi. (Pope et Read, *Trans. Chem. Soc.*, **1912**, t. **101**, p. 519). Mais, avec le développement rapide de la chimie pratique, on fut bientôt mis en possession de plusieurs substances du même type que celui que Le Bel avait voulu étudier; on réussit, enfin, à dédoubler l'iodure de méthylallylphénylbenzylammonium (Pope et Peachey, *Trans. Chem. Soc.*, **1899**, t. **75**, p. **1127**) dont la molécule renferme un atome asymétrique d'azote pentavalent. Bientôt après, on a pu préparer des substances énantiomorphes dont le pouvoir rotatoire est dû à la présence dans la molécule d'un atome tétravalent et asymétrique de soufre, de sélénium, de phosphore, d'étain ou de silicium. Dans toutes ces expériences on s'est beaucoup servi des acides forts dérivés du camphre; ces mêmes acides ont été souvent employés par Werner dans les belles recherches qu'il a décrites dernièrement à l'une de vos Conférences, relatives à des substances énantiomorphes dont la molécule contient un atome asymétrique des métaux du dernier groupe de la classification périodique des éléments.

Les conclusions de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire ont, comme on le voit, un caractère absolument général. Elles ont exercé une influence profonde sur le progrès des chapitres de la chimie les plus divers; elles ont surtout fait naître une convic-

tion croissante que les théories chimiques, formulées pour coordonner nos observations expérimentales, joue un rôle bien plus important que celui d'un aide-mémoire. La théorie de la constitution chimique est devenue une des grandes vérités de la nature.

La considération de nos connaissances étendues de la dissymétrie moléculaire nous amène à une réflexion significative : c'est que l'arrangement à trois dimensions des atomes constituants de la molécule est, en général, le plus symétrique que puisse comporter la constitution chimique du composé. En d'autres termes, l'arrangement est, à tout prendre, celui qu'on s'attendrait à constater si la molécule chimique était un système dynamique qui se serait forcément arrangé comme exigent les lois ordinaires de l'équilibre des forces. Je ne me souviens que d'une seule exception possible à cette régularité ; l'acide oximino-4-cyclohexane-1-carboxylique :



est un racémique qui a été dédoublé en inverses optiques, et possède donc une configuration moléculaire énantiomorphe (Mills et Bain, *Trans. Chem. Soc.*, 1910, t. **97**, p. 1866). On ne peut pas douter que le radical oximique N.OH, n'occupe pas une position symétrique par rapport au résidu hexaméthylénique de la molécule ; l'étude plus approfondie de ce cas très intéressant nous fournira peut-être de nouveaux aperçus sur la question difficile de l'isomérie des oximes.

J'ai parlé peut-être trop longtemps des aspects purement chimiques des résultats qu'a obtenus Pasteur dans le domaine de la dissymétrie moléculaire. La stéréochimie comporte des conséquences biochimiques même plus larges.

On a déjà appliqué les méthodes synthétiques de la chimie organique à la préparation au laboratoire d'un grand nombre de composés de configuration moléculaire énantiomorphe ; la synthèse est toujours réglée par une loi générale qu'a énoncée Le Bel. « Lorsqu'il se forme un corps dissymétrique dans une réaction où l'on n'a mis en présence les uns des autres que des corps symétriques, il y aura formation dans la même proportion des deux isomères de symétrie » (1). Par aucun processus synthétique de laboratoire, on ne peut aboutir directement à la formation des

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1874, t. **22**, p. 346.

substances douées de pouvoir rotatoire; par ces méthodes on ne peut jamais obtenir que des mélanges racémiques.

On se trouve ici en face d'un obstacle, jusqu'à présent infranchissable, qui sépare les synthèses du laboratoire des procédés synthétiques de la matière vivante. Un nombre énorme de composés chimiques optiquement actifs est produit par les plantes et les animaux, mais la synthèse au laboratoire de ces mêmes substances aboutit sans exception à la formation des deux inverses optiques en quantités égales. Pasteur a bien exprimé l'importance fondamentale de cette observation ; « ainsi se trouve introduite dans les considérations et les études physiologiques l'idée de l'influence de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, de ce grand caractère qui établit peut-être la seule ligne de démarcation bien tranchée, que l'on puisse placer aujourd'hui entre la chimie de la nature morte et la chimie de la nature vivante ». L'étude d'un des chapitres les plus spécialisés de la chimie moderne nous ramène donc au plus grand de tous les problèmes de la science contemporaine, la relation qui existe entre la matière vivante et la matière inanimée.

Les méthodes de synthèses ordinaires, qui ne peuvent pas comporter un seul processus qui soit énantiomorphe, ne donnent pas directement des corps actifs : mais, si un des procédés dont il s'agit est lui-même énantiomorphe, ce résultat n'est plus nécessairement obtenu. On s'est donc efforcé de préparer des composés énantiomorphes dans des conditions qui seraient elles-mêmes énantiomorphes, espérant effectuer ainsi ce qu'on peut nommer une synthèse asymétrique. Par exemple, si on crée un nouveau carbone asymétrique dans un composé déjà actif, on peut espérer que la présence du premier élément de dissymétrie exercerait une action directrice sur le signe de l'énantiomorphisme du deuxième élément dissymétrique qui se forme ; on a réussi, dans quelques cas, en partant d'un composé actif $d-A$, à produire par une méthode purement chimique, les deux dérivés $d-A$, $d-B$ et $d-A$, $l-B$, en quantités inégales ; on a ainsi démontré que la configuration du nouvel atome asymétrique, B, se laisse influencer par celle de l'élément dissymétrique, A, déjà présent. Mac Kenzie le premier réalisa une synthèse asymétrique (1); il transforma le benzoylformiate *l*-menthylique $C^{10}A^{19}.O.CO.CO.C^6H^5$, en acide méthylphénylglycolique $C^6H^5.C(CH^3)(OH)CO.OH$, et constata la formation d'un excès de l'isomère lévogyre. Il se peut bien que

(1) *Trans. Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1249.

tous les cas semblables soient du même genre que la transformation de l'érythrite inactive en érythrulose dextrogyre sous l'action d'un ferment qui est lui-même dissymétrique (1).

Il faut avouer, cependant, que, malgré leur importance, les recherches dont je viens de parler ne nous offrent aucun moyen de franchir la ligne de démarcation tracée par Pasteur entre la chimie vivante et la chimie morte. Elles ne nous expliquent pas la façon dont la nature vivante avait appris en premier lieu à se fabriquer directement des produite actifs ; elles ne nous enseignent pas comment le premier procédé énantiomorphe s'était introduit dans la chimie de la nature vivante, quoiqu'elles nous démontrent d'une façon incontestable qne cette même opération énantiomorphe, une fois introduite, peut se développer et s'accentuer au moyen d'une méthode qui nous est familière.

Je ne puis m'empêcher de croire qu'on a exagéré quelque peu la signification de l'écart constaté entre les opérations de la chimie du laboratoire et la chimie de la nature vivante. Dans l'étude des substances de provenance animale ou végétale, il y a un fait incontestable qui ne peut pas nous échapper ; c'est que les deux inverses optiques de chaque composé actif de compositioa moléculaire simple se présentent tous les deux dans la nature vivante, tandis que lorsque la constitution moléculaire devient plus compliquée un isomère actif se trouve seul parmi les prcduits naturels. L'acide lactique de composition simple, se trouve comme isomère dextrogyre, lévogyre et même racémique, dans les produits de la nature vivante ; de l'acide tartrique, dont la constitution est un peu plus compliquée, c'est l'isomère dextrogyre qui se présente en proportion prédominante, quoique l'inverse lévogyre se retrouve aussi en petites quantités. Mais des composés de constitution moléculaire vraiment complexe, comme le sucre, l'amidon, l'albumine, la strychniae, etc., ne se présentent dans la matière vivante qu'en une configuration énantiomorphe.

De plus, tous les processus chimiques qu'a inventés la matière vivante pour la transformation des produits naturels et actifs, ne peuvent s'appliquer qu'aux mêmes configurations qui se trouvent dans la nature. Quoique nous connaissions bien des micro-organismes capables de consommer le glucose dextrogyre, il n'y en a pas qui puisse se nourrir de glucose lévogyre. Si un homme, qui serait à tous égards notre inverse optique venait à paraître sur notre planète, il ne tarderait pas à mourir de faim ; les processus

(1) Bertrand, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 1389, 1472.

chimiques de ses fonctions digestives, inverses optiques par rapport aux nôtres, le laisseraient tout à fait incapable d'assimiler une nourriture quelconque que nous pourrions lui présenter.

Ces conséquences de nos expériences permettent de présenter maintenant une réflexion qui n'est peut-être pas sans quelque importance. Les processus chimiques qui se déroulent dans les plantes et les animaux, et qui aboutissent à la production de bien des corps organiques d'une grande complexité moléculaire, ont été lentement élaborés selon les principes largement définis de l'évolution. Une complexité croissante de fonction dans l'organisme a dû s'accompagner d'une complexité toujours plus marquée de la constitution moléculaire des composés chimiques. On peut donc se figurer la matière vivante rudimentaire fabriquant pour la première fois une substance de configuration énantiomorphe et se trouvant aussitôt contrainte d'inventer une méthode chimique pour utiliser ce corps avec le concours d'autres substances encore plus compliquées, et par conséquent, sans doute, également énantiomorphes, qu'elle doit inventer. Il n'est pas difficile de voir que la série de procédés chimiques dont il s'agit, deviendra bientôt très compliquée ; deux composés actifs, *d*— A et *l*— A, se forment en premier lieu, et puis il faut élaborer *d*— B pour effectuer la transformation de l'un et *l*— B pour la transformation de l'autre. L'organisme vivant se voit désormais forcé de maintenir deux séries énantiomorphes d'opérations chimiques, l'une dextrogyre et l'autre lévogyre. Il en résultera une double fonction sans aucun bénéfice imaginable pour l'organisme.

On ne saurait douter que la nature aurait depuis longtemps trouvé un remède à cette situation impossible. Ne s'est-elle pas décidée à perpétuer l'une des deux séries énantiomorphes et à supprimer l'autre? N'a-t-elle pas choisi la série qui se perpétue par le plus pur hasard ? On ne peut guère s'imaginer que la betterave et la canne ont pu se contenter de fabriquer le saccharose dextrogyre et lévogyre avec du gaz carbonique et de l'eau et d'élaborer un ferment dextrogyre pour agir sur l'une et un ferment lévogyre pour transformer l'autre, au moment nécessaire. La nature est prodigue, mais elle n'est jamais stupide.

Le problème qui avait dû se poser à la matière vivante est tout à fait analogue à bien des problèmes qui nous sont familiers. Sans doute, nous pourrions tous apprendre à écrire avec les deux mains, mais cela exigerait la dépense de deux fois plus de temps qu'il ne faut pour apprendre à écrire avec une seule main, nous nous nous sommes décidés à tenir la plume avec la main droite, non à

la suite d'une discussion sur la dissymétrie de l'opération, mais par un simple hasard. Il a fallu choisir, et on a choisi aveuglément.

Si l'on n'accepte pas l'explication que je viens d'émettre sur l'existence dans les produits animaux et végétaux d'une seule des inverses optiques des substances organiques d'une grande complexité moléculaire, une seule perspective semble se présenter.

L'univers inanimé est lui-même énantiomorphe, chaque pays de notre terre est énantiomorphe, tous les organismes vivants qui s'y trouvent sont énantiomorphes, et presque toute opération qu'on fait dans le monde est également énantiomorphe. Le fait que presque tout cet énantiomorphisme est dans un seul sens est dû, je le soutiens, à un hasard, et il tient à des causes économiques. S'il n'en est pas ainsi, il doit exister quelque part un univers lévogyre qui serait l'image dans un miroir de celui que nous connaissons; en ce moment, il doit y avoir quelque part un chimiste lévogyre qui essaye d'exposer à une Société chimique lévogyre une partie du progrès qui a été accompli depuis que Louis Pasteur découvrit les principes de la dissymétrie moléculaire.

---

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## Réunion générale de la Pentecôte en 1919.

La Société Chimique de France a repris la tradition de ses réunions générales annuelles de Pentecôte.

Le programme de la réunion de cette année comportait :

1° Une conférence de M. Moureu, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, sur *Un grand chimiste, un grand anglais : Sir William Ramsay.*

2° Une conférence de Sir William Pope, K. B. E., F. R. S., professeur à l'Université de Cambridge, sur *La dissymétrie moléculaire.*

Ces conférences ont eu lieu les 5 et 6 juin, dans la grande salle de la Société d'Encouragement, et furent écoutées avec le plus grand intérêt par un auditoire nombreux dont les applaudissements récompensèrent justement les éminents conférenciers.

On a lu dans ce *Bulletin* le texte de ces conférences.

3° Un banquet, qui eut lieu le vendredi 6 juin à 19 h. 1/2 dans les Salons du Palais d'Orsay, sous la présidence de M. Poulenc, président de la Société Chimique de France. Parmi les personnalités qui avaient répondu à l'invitation de la Société Chimique : Sir William Pope, professeur à l'Université de Cambridge, MM. Votocek, professeur à l'Université de Prague ; le sénateur Cazeneuve, président de la classe 87 ; Duchemin, président du Syndicat général des Produits Chimiques ; Trillat, président de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie ; Haller, directeur de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles ; Chabrié, directeur de l'Institut de Chimie appliquée ; Borel, sous-directeur de l'Ecole Normale ; Matignon, vice-président de la Société de Chimie Industrielle ; Darzens, président de la Société de Chimie physique ; Nicloux, président de la Société de Biologie ; Marie, secrétaire général de la Société de Chimie physique ; J. Gérard, secrétaire général de la Société de Chimie Industrielle ; Belières, trésorier de la classe 87.

A l'heure des toasts, M. Poulenc, prononça les paroles suivantes :

Messieurs,

Si mes premières paroles, en ouvrant la Séance qui inaugurait la reprise de nos réunions de la Pentecôte, étaient empreintes d'une certaine tristesse, que le souvenir des jours douloureux que nous venons de passer et les vides nombreux causés dans nos rangs du fait de la guerre pouvaient expliquer, il n'en est plus de même à présent. Il nous est enfin permis de nous laisser aller à la joie de nous retrouver réunis, après une si longue absence, autour de cette table de famille où nous sommes heureux de voir figurer tant de visages amis, anciens et nouveaux.

C'est avec un très vif plaisir que je salue la présence de Sir William Pope, professeur à l'Université de Cambridge ét représentant de la *Chemical Society*, de M. le professeur Madinaveitia de l'Université de Grenade; de M. le professeur Votocek, de l'Ecole Polytechnique de Prague, qui, en sa qualité de Tchèque, est depuis longtemps un des plus fervents amis de la France.

Je remercie également les Directeurs de nos Grandes Ecoles, MM. Haller, Chabrié et Borel, les Présidents des Sociétés amies, MM. Darzens, Trillat, Nicloux et Matignon, représentant M. Kestner, empêché, le Président de la classe 87, M. le sénateur Cazeneuve, qui veut bien se souvenir au Parlement qu'il est le défenseur attitré de la Chimie Française, et le Président du Syndicat Général des Produits Chimiques, M. Duchemin, qui compte de si chaudes sympathies parmi nous, d'avoir bien voulu répondre à notre invitation.

Messieurs, vous êtes encore sous le charme de parole si éloquente de nos deux conférenciers, que je ne saurais trop remercier. Vous, mon cher Monsieur Pope, qui avez bien voulu accepter non seulement de représenter la *Chemical Society* à nos réunions, mais encore, de nous intéresser si vivement en nous retraçant vos remarquables travaux sur la dissymétrie moléculaire. Et vous, mon cher collègue Moureu que vos belles recherches sur les gaz rares de l'atmosphère mettaient plus à même que quiconque de comprendre et de mettre en valeur cette grande figure de Sir William Ramsay.

Mes chers Collègues, sans vouloir abuser de votre attention, je voudrais évoquer ce soir devant vous quelques-unes des préoccupations qui hantent la pensée de tous ceux qui sentent peser sur leurs épaules la terrible responsabilité de l'avenir.

Les événements tragiques auxquels nous venons d'assister,

comportent des enseignements dont il convient de tenir compte pour guider notre conduite de demain.

Si on a pu dire que la guerre actuelle a été gagnée grâce à nos admirables soldats, conduits par notre grand Etat-major, indiquant par là que la guerre est une science comme une autre et que, sur les champs de bataille, pas plus qu'ailleurs, le succès n'est dû à l'improvisation, ne croyez-vous pas, Sir William Pope, que ce soit une explication de même ordre qu'il faille donner à la question que vous posiez dans votre magistral discours présidentiel du 21 mars 1918, quand vous vous demandiez par quel phénomène étrange l'Angleterre, presque dénuée des ressources nécessaires à la fabrication délicate des produits organiques, était devenue si rapidement une productrice considérable de produits explosifs pharmaceutiques, photographiques et autres. La réponse n'est-elle pas dans la constatation que l'Angleterre, comme la France, possédait une élite de savants dont la Science, avait été jusqu'alors la seule préoccupation.

Ne croyez-vous pas que c'est grâce à cette science accumulée en quelque sorte, en puissance, dans le cerveau des chimistes, qu'a pu s'établir si rapidement la collaboration intime des savants et des industriels, qui a eu pour résultat la création d'une merveilleuse industrie de chimie de guerre... Si, n'est-ce pas, certainement, si, et cette explication nous donne le secret de l'avenir.

La Science pure doit être avant tout et par dessus tout l'objet de nos préoccupations. La paix doit restituer leur caractère propre aux Laboratoires Scientifiques des Universités, que les nécessités de la Défense Nationale avaient un moment détournés de leur véritable mission et transformés en laboratoires de recherches industrielles.

Il importe que le savant reprenne le chemin des travaux de Chimie pure sans préoccupation de l'application qui en peut résulter.

Il importe que le savant continue à être une manière d'artiste qui travaille sous l'inspiration en quelque sorte de sa fantaisie pour créer le vrai, comme le peintre et le sculpteur visent à créer le beau.

Et cela est indispensable non seulement au progrès de la science elle-même, mais aussi il faut le dire, au progrès de l'industrie : car si le savant consacre son temps à poursuivre l'étude d'un phénomène ou d'une réaction jusque dans les moindres détails d'une application possible, il n'est pas douteux qu'il perd un temps pré-

cieux qui pourrait être beaucoup plus utilement employé pour le bien général.

Certes, je n'irai pas jusqu'à dire que le savant doit se détourner de toute application. Il doit être suffisamment averti des problèmes industriels pour ne pas laisser échapper une occasion de faire passer dans la pratique une de ses découvertes, mais là n'est pas son but principal.

Toute autre au contraire sera la préoccupation de l'industriel qui doit être à même, par son organisation scientifique et technique, de tirer des travaux de chimie pure, toutes les applications aux diverses fabrications qui l'intéressent ou à la création des fabrications nouvelles qui peuvent en découler.

L'œuvre du savant sera ainsi utilement complétée pendant que son génie créateur débroussaillera un autre coin de l'immense domaine de l'inconnu.

C'est la Vérité qui s'impose à tous :

La Chimie pure sera toujours l'initiatrice et la mère nourricière de la Chimie appliquée.

Le problème ainsi posé comporte, pour être résolu, un certain nombre de conditions qu'il importe de voir réalisées.

Il est de toute nécessité que le savant qui se consacre aux recherches de chimie pure soit affranchi de tout souci matériel pour lui et pour les siens. Il est non moins indispensable qu'une pareille sécurité soit donnée aux chefs des Laboratoires de nos Universités et de nos Grandes Ecoles puisque c'est parmi leurs élèves que l'industrie recrute son personnel scientifique et technique, et que la prospérité de ces Laboratoires est intimement liée à celle de l'industrie.

Il est donc du devoir des pouvoirs publics de porter la plus sérieuse attention à la solution équitable de cette question primordiale. Le bon renom de la Science Française comme l'avenir de notre Industrie chimique en dépendent.

Telle est la conclusion à laquelle j'arrive au terme d'une Présidence dont les circonstances ont considérablement étendu la durée et au cours de laquelle, industriel en quelque sorte égaré au milieu de vous, j'ai appris ou plutôt réappris le culte de la Chimie pure, au sein de la Société chimique de France.

---

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### SÉANCE DU VENDREDI 27 JUIN 1919

*Présidence de* M. ANDRÉ, *vice-président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. SANFOURCHE, ingénieur-chimiste, licencié-ès-sciences, chimiste à la Société des produits chimiques de l'Adour, à Bayonne, Basses-Pyrénées.

M. Jean DŒUVRE, préparateur à la chaire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon, 25, rue Molière, à Lyon.

MM. Joseph HANUS, professeur de Chimie à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ustav, Trojanova Ulice, à Prague (Bohême).

Augustin KLECKA, adjoint à l'Institut pomologique, à Troja près Prague (Bohême).

V. VESELY, Dr en philosophie, docent à l'Ecole Polytechnique tchèque, Chem. Ustav, Trojanova Ulice à Prague (Bohême).

Karel ANDRLIK, professeur de technologie chimique à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ustav, Trojanova Ulice, à Prague (Bohême).

J. LUKAS, Dr ès-sciences techniques, assistant à l'Ecole polytechnique tchèque, Chem. Ustav, Trojanova Ulice, à Prague (Bohême).

K. HAC, Dr ès-sciences techniques, docent à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Bohême).

Joseph FREJKA, Dr en philosophie, assistant à l'Université tchèque, Chem. Ustav na Slupi, à Prague (Bohême).

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. Marcel MALBEC, pharmacien de 1re classe, à Agen (Lot-et-Garonne), présenté par MM. LABORDE et MURAT.

M. Triantaphyllo LADAKIS, professeur à la Faculté américaine de médecine et de pharmacie de Beyrouth (Syrie), présenté par MM. POULENC et VALEUR.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

*Traité de Chimie organique*, de V. Richter, traduction de H. Gault.

*L'attaque de l'étain et de l'étain plombifère par le lait. — Le lait artificiel et sa digestibilité*, de A. J. J. Vandevelde.

*Le lait pasteurisé*, de Ch. Duquesne, R. Neirynck et A. J. J. Vandevelde.

*L'utilisation alimentaire du sérum du sang après peptorisation préalable*, de H. de Waele et A. J. J. Vandevelde.

MM. Mailhe et de Godon, ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 178, déposé le 25 avril 1916, ce pli est ouvert en séance. Il contient un mémoire intitulé : *Préparation catalytique par voie sèche de l'éther ordinaire*. Ce mémoire sera publié au *Bulletin*.

La Commission de la Fondation Van't Holf a fait parvenir à la Société l'avis suivant :

Conformément au statut de la « Fondation Van't Hoff », créée le 28 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la connaissance du public.

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A. F. Holleman, président ; S. Hoogewerff ; A. Smits ; E. H. Buchner, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée, seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec le secours de la « Fondation Van't Hoff.

Les sommes disponibles en 1920 sont d'environ trois mille quatre cent francs. Les demandes devront être adressées sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen ; bestemd voor de Commissie van het « Van't Hoff-fonds », Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam ; elles

devront être reçues avant le 1er novembre 1919. La Commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée ; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Pour la Commission de la « Fondation Van't Hoff »,

A. F. Holleman, *Président.*

E. H. Buchner, *Secrétaire.*

Amsterdam, Mai 1919.

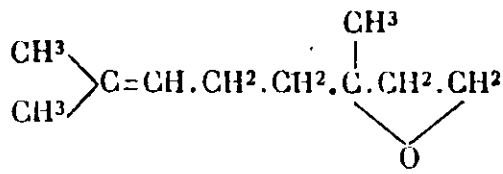
*Nérol et linalol.*

M. Béhal a appliqué la méthode de caractérisation des alcools au moyen des allophanates, qu'il a décrite dans une précédente séance, à l'étude des alcools terpéniques.

Il signale la difficulté qu'il y a d'obtenir ces alcools à l'état de pureté. Trois échantillons de nérol commercial se sont montrés être du géraniol impur. Un échantillon de nérol pur, donné par M. Zeitschel avait les constantes suivantes : $Eb_{17} = 115\text{-}117°$, $D_{15} = 0.8832$, $n_D = 1.47593$, R. M. = 49.18 (calc. 48.85), $\alpha_D = 0$ ; il a fourni un allophanate f. à 101°,5 lequel, saponifié a régénéré un nérol ayant les constantes suivantes : $Eb_{17} = 115\text{-}117°$, $D_{19} = 0.881$, $n_D = 1.47539$, H. M. = 49.21, et dont l'analyse a donné les chiffres suivants : C 0/0 77.82, H 0/0 = 11.78 ; théorie : C 0/0 77.92, H 0/0 = 11.68 ; la solubilité de l'allophanate dans l'éther était de 0.057 0/0.

L'action de l'acide cyanique sur le linalol donne lieu à un échauffement, suivi de la solidification de la masse. L'éther enlève à cette masse beaucoup d'un produit visqueux, il reste un solide qui n'est autre que de l'acide cyanique. On n'obtient donc pas d'allophanate cristallisé comme c'est le cas avec les alcools tertiaires étudiés jusqu'ici.

Pour expliquer ce fait, M. Béhal émet l'hypothèse que le linalol ne serait pas un alcool, mais un oxyde de constitution :




A l'appui de cette hypothèse, il signale que le linalol, chauffé avec de l'eau à 210° se transforme en géraniol. Cependant, un essai de condensation à froid avec la diméthylamine est resté sans résultat.

Les faits anciennement connus ne sont d'ailleurs pas en contradiction avec l'hypothèse émise.

M. Béhal discute enfin les opinions de M. Verley sur la constitution du géraniol et du nérol.

*Dérivés de la naphtyl-β-éthylamine.*

Pour étudier l'influence que le noyau naphtalénique exerce sur les propriétés physiologiques des aryl-β-éthylamines (dont le type est la phényl-β-éthylamine), M. Madinaveitia a préparé 1° le phénylméthoxyméthylaminométhane $C^6H^5.\underset{\underset{OCH^3}{|}}{CH}.CH^2.NHCH^3$ en traitant par la méthylamine le produit de l'action du chlorométhoxybromo-éthane $CH^2Br\text{-}CH^2(OCH^3)Cl$ sur le bromure de phénylmagnésium. 2° le dérivé naphtalénique correspondant. Il a constaté que ce dernier avait une action vaso-constrictive 40 fois plus forte que celle du dérivé phénylé, la phényl-β-éthylamine étant prise comme type. On peut affirmer, d'autre part, que l'introduction méthoxylée $OCH^3$ sur la chaîne latérale n'a pas d'influence.

Enfin, dans le but de voir si, dans le noyau naphtalénique, l'introduction d'un oxhydrile phénolique en para exerçait la même action que dans la série du benzène, M. Madinaveitia a préparé l'amino-acétonaphtone (en réduisant la nitroacétonaphtone), l'amino-acétométhoxynaphtone et l'aminoacéto-oxynaphtone $C^{10}H^7{<}^{CO.CH^2.NH^2}_{OH}$.

Comme dans la série benzénique, l'oxhydrile en α (par rapport à la chaîne aminée) exerce une influence notable sur les propriétés sympathomimétiques.

*Action de l'eau oxygénée sur la spartéine.*

MM. A. Valeur et E. Luce ont repris l'étude de l'action de $H^2O^2$ sur la spartéine. Ils montrent que la dioxyspartéine $C^{15}H^{26}N^2O^2$ qui prend naissance dans cette réaction, se comporte comme un hydrate d'ammonium quaternaire, décomposant Kl pour donner un iodure $C^{15}H^{26}N^2O(OH)$ (I), réductible par HI en donnant entre autres corps un periodure de spartéine $C^{15}H^{26}N^2.2HI.I^2$.

*Caractéristiques de nouvelles gommes à vernis.*

MM. Nicolardot et Coffignier communiquent les résultats qu'ils ont obtenus sur de nouvelles gommes à vernis : Hopea recopéi, odorata, dealbata ; Dammar Cambodge, blonde rouge; Aucouméa

Klaïneana. Au cours de ces recherches, ils ont trouvé des copals d'une densité inférieure à celle de l'eau. C'est la première fois que pareil fait a été constaté.

*Action de l'acide iodique sur l'acide oxalique.*

M. Georges Lemoine communique, pour prendre date, quelques résultats d'un ensemble d'expériences sur la réaction mutuelle de l'acide oxalique et de l'acide iodique en solution dans l'eau, réaction déjà étudiée par Millon en 1845 :

$$C^2H^2O^4 + {}^2/_5 IO^3H = 2CO^2 + {}^2/_5 I + {}^6/_5 H^2O$$

Les solutions, normales, étaient mélangées dans les proportions de l'équation : on mesurait le gaz recueilli sur de la glycérine.

Lorsque la réaction est assez vive, par exemple vers 70°, la vitesse de la réaction est proportionnelle aux masses réagissantes, suivant ainsi la loi des réactions bimoléculaires ou de deuxième ordre. Si $p$ est le poids de matière active à l'origine, $y$ le poids décomposé au temps $t$, on a :

$$d\frac{y}{p} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)dt \qquad \text{d'où} \qquad 1 - \frac{y}{p} = \frac{1}{1 - Kt}$$

Mais à des températures moins élevées (ou avec des solutions plus étendues) il y a un retard : la réaction semble ne s'*éveiller* qu'après un temps d'autant plus long que la température est plus basse.

Cependant, par une étude plus minutieuse, notamment en observant sur des prises d'essais la coloration de l'iode libre avec le sulfure de carbone, on constate que la réaction commence un tant soit peu dès l'origine, puis s'accélère jusqu'à ce qu'elle arrive à l'état de régime exprimé par la formule ci-dessus.

Cette accélération ne vient pas d'une action catalytique de l'iode mis en liberté, comme le montrent des expériences comparatives faites en ajoutant de l'iode dès l'origine.

Cee observations se prêtent à divers rapprochements. On peut penser que dans la nature, où le temps ne compte pas, des réactions d'abord insensibles peuvent ainsi se réaliser peu à peu.

SÉANCE DU VENDREDI 11 JUILLET 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Marcel MALBEC, pharmacien de 1re classe à Agen (Lot-et-Garonne).

M. Triantaphyllo LADAKIS, professeur à la Faculté américaine de médecine et de pharmacie de Beyrouth (Syrie).

Est proposé pour être membre non résidant :

M. E.-Ch. PRINS, directeur de la Société anonyme Stikstof brinding industrie Nederland à Dordrecht (Hollande), présenté par MM. HOLLEMAN et VALEUR.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*Notes ptéridologiques*, de M. le prince Roland Bonaparte.

*El Instituto quimico de Sarria (Barcelone)*, de P. Eduardo Vitoria.

*El estado actual de la teoria del magnetismo*, de B. Cabrera.

*Acerca de los aristoles y de la determinación cuantitativa del timol*, de E. Moles et M. Marquina.

*Electroanalisis indirecto de aniones sin electrodos de platino*, de E. Lasala.

*Ensayo de sintesis del oxisulfuro de carbono por la chispa electrica*, de F. Gonzalez et E. Moles.

*Metodos principales para determinar la constitución ionica de las soluciones electroliticas*, de S. Gomez.

*Electroanalisis del mercurio sin electrodos de platino*, de J. Guzman et H. Poch.

*Metodo muy exacto y rapido para valorar el mercurio en la mayoria de sus compuestos*, de S. Piña de Rubies.

*Los pesos atomicos en 1917*, de E. Moles.

*Electroanalisis del ovo sin electrodos de platino*, de J. Guzman.

La Société a reçu l'avis suivant :

Un concours pour l'emploi d'élève-ingénieur des poudres sera ouvert le 15 septembre 1919.

Les examens écrits et oraux seront passés à Paris.

Conformément aux dispositions de l'article 14 de la loi du 25 mars 1914 sont admis à prendre part à ce concours : les candidats soit licenciés ès-sciences (avec les certificats de physique générale et de chimie générale et un second certificat de chimie), soit anciens élèves diplômés de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures (dans la spécialité « chimie ») ou de l'Ecole de physique et de chimie de la Ville de Paris, ou d'un institut de chimie appliquée dépendant d'une Faculté des sciences.

Pour être admis au concours, les candidats doivent être Français, avoir satisfait aux obligations militaires et avoir 26 ans au moins et 32 ans au plus. Ils doivent, en outre, présenter toutes les garanties d'aptitude physique nécessaire.

Les demandes d'admission au concours doivent être adressées à M. le Ministre de la Reconstitution Industrielle (service des poudres), accompagnées des pièces ci-après :

L'acte de naissance du candidat ;

L'extrait de son casier judiciaire ;

L'état signalétique et des services ;

L'engagement de rester au service de l'Etat comme ingénieur militaire des poudres pendant une durée effective et continue de 7 années à dater de la nomination au grade d'ingénieur de 2e classe ;

Les diplômes que possèdent les candidats et notamment ceux justifiant qu'ils sont anciens élèves des écoles sus-visées.

Les candidats admis à concourir seront prévenus par le Président de la Commission d'examen, qui leur indiquera les dates et lieux de concours.

La clôture de l'inscription des candidats est fixée au 15 août 1919.

Le programme des connaissances exigées (arrêté du 31 mars 1918) a été publié au *Journal Officiel* du 21 avril 1918, p. 3.468 et au *Bulletin Officiel* du Ministère de la Guerre (année 1918, 2e volume, p. 1.122).

Une notice donnant les traitements des élèves-ingénieurs et ingénieurs des poudres sera envoyée aux candidats sur leur demande.

*Essai des schistes.*

MM. Nicolardot et Baurier présentent à la Société l'appareil qui leur a permis de procéder à l'essai des schistes. La précision de la méthode proposée est telle que les écarts entre les résultats

obtenus sur un même schiste au cours de plusieurs essais sont inférieurs à 0.5 0/0.

L'essai des schistes peut être exécuté avec cet appareil au Laboratoire dans les conditions les plus diverses : avec ou sans entraînement de vapeur d'eau, en présence du gaz provenant d'une distillation antérieure, etc... En établissant la concordance entre les résultats du Laboratoire et la production industrielle, on a le moyen de connaître par un simple essai de Laboratoire, portant suivant la densité du schiste sur 500 ou 700 gr., la valeur de ce schiste.

*Réduction électrolytique de l'acide phénylacétique.*

MM. Marie, Marquis et Birckenstock sont arrivés à transformer électrolytiquement l'acide phénylacétique en alcool phényléthylique, que l'on isole des produits de la réaction à l'état de phénylacétate de phényléthyle. C'est le premier exemple de réduction d'un carboxyle attaché à une chaîne grasse. Les rendements sont malheureusement fort mauvais.

*Action de l'acide formique sur l'hexaméthylène-tétramine.*

MM. Sommelet et Ferrand ont reconnu que l'hexaméthylène-tétramine se dissout avec l'échauffement dans l'acide formique concentré en donnant une combinaison peu stable qu'on peut isoler par évaporation à froid de l'acide formique excédant, mais qui se dissocie complètement par séjour prolongé dans le vide sur KOH.

Si on chauffe la solution formique de la base, on observe un dégagement d'anhydride carbonique provenant de la décomposition de l'acide formique dont l'hydrogène se fixe en même temps sur l'hexaméthylène-tétramine. Celle-ci se transforme de façon telle, qu'après réaction, on peut isoler et caractériser l'ammoniaque, la méthylamine et la triméthylamine ; la présence de la diméthylamine reste jusqu'ici incertaine.

La quantité de triméthylamine obtenue représente 50 à 60 0/0 du poids d'hexaméthylène-tétramine mise en œuvre et celle de méthylamine 5 à 6 0/0 environ. On peut isoler directement du produit de réaction, la triméthylamine formée, en le traitant par un léger excès d'acide iodhydrique à 30 pour 100 cc., évaporant à sec dans le vide et faisant recristalliser dans une petite quantité d'eau chaude, le mélange d'iodhydrates d'ammoniaque et de bases méthylées qui résulte de cette évaporation. L'iodhydrate de triméthylamine, qui est le moins soluble, se dépose le premier.

*Contribution à l'étude de la cinchonidine.*

M. Léger a préparé, à l'état cristallisé, le bibromhydrate d'hydrobromocinchonidine et l'hydrobromocinchonidine.

Il a fait agir $SO^4H^2$ à 50 0/0 sur la cinchonidine, ce qui lui a donné : la β-cinchonidine de Hesse, l'apocinchonidine de Zorn et Hesse, bases isomères de la cinchonidine ainsi qu'une troisième base résultant de la fixation de $H^2O$ sur la double liaison de la cinchonidine. Cette base : une oxydihydrocinchonidine, est donc isomère des oxydihydrocinchonines α et β.

Dans cette réaction, il ne se produit pas de bases à fonction éther-oxyde interne, bases comparables à la cinchonigine et à la cinchoniline qui se forment avec la cinchonine.

L'acide $SO^4H^2$ à 70 0/0 agit sur l'oxydihydrocinchonidine pour donner, avec une certaine quantité de cette base non attaquée, la β-cinchonidine et l'apocinchonidine. Là non plus, on n'observe la formation de bases à fonction éther-oxyde interne.

M. Léger explique cette différence d'action en admettant que les deux CHOH des oxydihydrocinchonines α et β sont voisins l'un de l'autre tandis qu'ils seraient éloignés dans l'oxydihydrocinchonidine. Ces bases : oxydihydrocinchonines, d'une part, et oxydihydrocinchonidine, d'autre part, seraient des isomères de position, en même temps que des stéréoisomères.

M. Léger se demande s'il n'en serait pas de même de la cinchonidine par rapport à la cinchonine. Sans adopter d'une façon absolue cette opinion, il développe des considérations qui tendraient à en démontrer l'exactitude.

---

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## N° 50. — Solubilité réciproque des mélanges eau, alcool, éther ; (1) par MM. A. BOUTIN et A. SANFOURCHE.

(28.5.1919).

La solubilité réciproque des mélanges eau, éther, alcool a été étudiée par MM. S. Horiba et B. Bonner. Le premier de ces expé-

(1) Travail effectué au Laboratoire de la Poudrerie de St-Médard et transmis au Service des poudres le 10 mars 1916.

rimentateurs a déterminé le point critique du mélange et la composition respective des deux phases à la température de 25° (1). Le second a cherché quelle était la quantité d'alcool à ajouter à un mélange hétérogène d'eau et d'éther, pour le rendre homogène à la température de 0° (2).

Nous avons pensé que ces déterminations méritaient d'être réunies et nous avons entrepris de les contrôler et de les compléter par l'étude de la solubilité du mélange à 15°.

*Constituants des mélanges.* — Toutes nos expériences ont été faites avec des corps, aussi voisins de la pureté chimique qu'il nous a été possible de les obtenir. L'alcool absolu Codex 1908 (Poulenc) marquait 99°8 à l'alcoomètre Gay-Lussac à 15°. L'éther, distillé sur du sodium après un contact prolongé avec ce métal avait donné comme densité 0,719 à 15°.

*Méthodes.* — Nous avons opéré, suivant les cas, analytiquement ou synthétiquement. L'analyse nous a donné de bons résultats dans le cas des solutions d'éther dans l'eau. Nous avons dû au contraire rejeter ceux qu'elle nous fournissait dans le cas des solutions d'eau dans l'éther.

La synthèse nous a donné, dans tous les cas, des résultats parfaitement comparables, soit que nous cherchions à rendre hétérogène (apparition d'un trouble), par affusion d'un de ses constituants, un mélange de composition déterminée; soit que par la même opération, nous cherchions à ramener à l'homogénéité (disparition du trouble) un mélange hétérogène également déterminé.

Enfin dans les régions où cela nous était possible, nous avons pu obtenir quelques chiffres de contrôle en observant la température de trouble de mélanges homogènes déterminés et voisins de la limite.

*Déterminations.* — Nous avons tout d'abord étudié les solubilités réciproques de l'eau et de l'éther, et voici les chiffres que nous avons établis en fonction de la température.

Ces chiffres montrent que la solubilité de l'éther dans l'eau décroît lorsque la température s'élève, tandis que la solubilité de l'eau dans l'éther demeure presque constante, dans les limites de nos expériences.

La température de —3°3 est celle à laquelle commence la solidification de l'eau saturée d'éther, la teneur de 12,2 0/0 est celle de la couche inférieure, au moment où elle commence à abandonner les cristaux de glace.

(1) Sinkichi Horiba, *Journ. Tok. Chem. Soc.*, t. 31, p. 944.
(2) Walter B. Bonner, *Journ. Phys. Chem.*, 1910, t. 14, p. 738-786.

TABLEAU I.

| | Température : | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | —3°3. | 0°. | 5°. | 10°. | 15°. | 20°. | 25°. | 30°. | 35°. |
| Eau dans l'éther 0/0 du mélange..... | » | 1,0 | » | » | 1,1 | 1,3 | » | » | » |
| Éther dans l'eau 0/0 du mélange..... | 12,2 | 10,3 | 9,8 | 8,3 | 7,0 | 6,5 | 5,6 | 4,5 | 4,0 |

Ensuite, nous avons déterminé à 15°, par la méthode synthétique principalement, les quantités de l'un des constituants à ajouter à des mélanges de composition connue pour amener un trouble ou sa disparition. Nous avons ainsi réuni une série de chiffres nous donnant la composition des mélanges eau, alcool, éther, à la limite de l'hétérogénéité ; nous les donnons ci-dessous :

TABLEAU II.

| Eau. | Alcool. | Éther. |
|---|---|---|
| Pour 100 | Pour 100 | Pour 100 |
| 93.0 | 0 | 7.0 |
| 87.6 | 4.9 | 7.4 |
| 82.5 | 9.7 | 7.7 |
| 77.1 | 14.9 | 8.0 |
| 69.7 | 20.3 | 10.0 |
| 61.3 | 23.9 | 13.8 |
| 55.7 | 26.1 | 18.3 |
| 49.1 | 27.4 | 23.5 |
| 39.9 | 28.2 | 35.9 |
| 29.5 | 27.8 | 42.9 |
| 23.0 | 27.0 | 50.0 |
| 18.0 | 24.9 | 57.1 |
| 10.7 | 19.4 | 69.9 |
| 6.8 | 14.7 | 78.5 |
| 4.4 | 9.9 | 85.7 |
| 2.5 | 5.0 | 92.4 |
| 1.1 | 0 | 98.9 |

Revenant sur les travaux de MM. Horiba et Bonner nous les avons systématisés de manière à pouvoir en tirer des résultats

comparables avec les nôtres et nous permettant de les reporter sur le même diagramme. Les chiffres qui découlent de ces calculs représentent comme les nôtres la composition limite des mélanges que nous étudions :

TABLEAU III.

Déterminations de M. W. B. Bonner, à 0°.

| Eau. | Alcool. | Éther. |
|---|---|---|
| Pour 100 | Pour 100 | Pour 100 |
| 3.5 | 13.9 | 82.5 |
| 7.1 | 17.9 | 74.5 |
| 7.8 | 21.8 | 70.4 |
| 14.1 | 23.1 | 62.7 |
| 15.6 | 23.3 | 61.1 |
| 22.2 | 26.2 | 51.7 |
| 29.0 | 27.3 | 43.7 |
| 35.5 | 27.5 | 37.0 |
| 36.0 | 28.0 | 36.0 |
| 42.3 | 27.7 | 30.0 |
| 43.5 | 27.5 | 29.0 |
| 51.1 | 22.0 | 21.9 |
| 52.2 | 26.7 | 21.2 |
| 59.6 | 25.4 | 15.0 |
| 62.0 | 25.0 | 13.0 |
| 70.6 | 19.3 | 10.1 |
| 77.5 | 13.8 | 8.6 |

*Représentation des résultats.* — Nous avons choisi pour représenter par un diagramme plan l'ensemble des déterminations qui précèdent, le mode triangulaire. En reportant sur un triangle équilatéral les chiffres des tableaux ci-dessus, nous obtenons les trois isothermes de 0°, 15° et 25°. La première a été complétée au moyen de nos chiffres du tableau I, les déterminations de W. B. Bonner ne s'étant pas étendues aux mélanges exempts d'alcool.

On remarquera immédiatement que, sauf dans la zone des mélanges riches en eau, les courbes sont très voisines ; la courbe de 25° se confond même sur la plus grande partie de son parcours avec celle de 15° que nous avons déterminée.

Ce système de coordonnés trilinéaires a souvent été usité, particulièrement en métallurgie pour l'étude des alliages ternaires ; en dehors de ses avantages connus, il jouit d'une propriété parti-

culièrement intéressante, dans le cas présent, basée sur des considérations géométriques élémentaires; il permet de calculer la proportion de l'un des constituants à ajouter, soit pour amener la séparation en deux phases d'un mélange homogène, soit pour rendre homogène un mélange hétérogène, pourvu que l'on connaisse sa composition.

TABLEAU IV.

Déterminations de M. S. Horiba, à 25°.

| Eau. | Alcool. | Éther. |
|---|---|---|
| Pour 100 | Pour 100 | Pour 100 |
| 1.3 | 0 | 98.7 |
| 1.7 | 1.6 | 96.7 |
| 2.2 | 3.3 | 94.5 |
| 2.6 | 4.8 | 92.6 |
| 3.7 | 7.8 | 88.5 |
| 4.0 | 8.5 | 87.5 |
| 4.9 | 10.7 | 84.4 |
| 6.3 | 13.1 | 80.6 |
| 8.4 | 16.5 | 75.1 |
| 10.8 | 19.4 | 69.8 |
| 15.5 | 23.7 | 60.8 |
| 20.0 | 25.9 | 54.1 |
| 28.1 | 28.1 | 43.8 |
| 31.6 | 28.4 | 40.0 |
| 35.6 | 28.6 | 35.8 |
| 43.4 | 28.2 | 28.4 |
| 46.9 | 27.8 | 25.3 |
| 43.8 | 50.6 | 27.3 |
| 50.6 | 27.3 | 22.1 |
| 58.1 | 25.5 | 16.4 |
| 62.8 | 23.9 | 13.3 |
| 67.2 | 21.9 | 10.0 |
| 70.4 | 19.9 | 9.7 |
| 72.6 | 18.5 | 8.9 |
| 76.0 | 16.0 | 8.0 |
| 78.0 | 14.5 | 7.5 |
| 79.2 | 13.6 | 7.2 |
| 82.8 | 10.6 | 6.6 |
| 85.7 | 8.0 | 6.3 |
| 90.6 | 3.3 | 6.1 |
| 94.2 | 0 | 5.8 |

Il suffira pour cela de réunir par une droite le point M représentant cette composition au sommet propre au constituant à ajouter; cette droite coupera la ligne critique en un point N; si $a$ et $b$ sont les teneurs en ce constituant aux points M et N, la proportion pour cent à ajouter sera :

$$x = \frac{100(b - a)}{100 - b}$$

On se rend compte, toujours en se basant sur les mêmes considérations que si par les sommets B (éther pur) et C (eau pure) on mène des tangentes à la courbe de séparation que nous avons établie, on divise la zone des mélanges homogènes en six parties.

Les mélanges dans la zone 1 ne peuvent être rendus hétérogènes par l'addition d'un seul des composants, en quelque quantité que ce soit.

Les mélanges situés dans la zone 2, comme ceux situés dans la zone 5, ne peuvent être rendus hétérogènes que par affusion d'éther.

Les mélanges situés dans les zones 3 et 6, ne peuvent être rendus hétérogènes que par affusion d'eau.

Enfin ceux situés dans la zone 4 peuvent être rendus hétérogènes par affusion de l'un ou de l'autre des composants, eau ou éther.

Aucun mélange homogène ne peut être troublé par addition d'alcool.

## N° 51. — Nouvelle colonne à distiller pour laboratoire; méthode de comparaison des appareils de ce genre; par M. M.-H. ROBERT.

(31.5.1919).

### I. — Généralités.

Les chimistes qui ont eu l'occasion d'employer des appareils industriels de distillation fractionnée ont pu se rendre compte que ceux-ci donnaient des résultats très supérieurs aux résultats qu'on obtient avec les appareils de laboratoire actuels. Les grandes colonnes industrielles, à plateaux ou à anneaux, permettent de réaliser souvent en un seul passage des séparations qu'on ne peut effectuer au laboratoire que par de nombreuses opérations successives.

Ayant eu, au cours de l'été 1918, à effectuer des séparations délicates par distillation, j'ai essayé de réaliser un appareil en verre se rapprochant des colonnes industrielles. Je crois, en raison des résultats obtenus, qu'il est intéressant de faire connaître le dispositif auquel je me suis arrêté.

Je me permettrai de rappeler auparavant les conditions de fonctionnement d'un appareil industriel, composé d'une chaudière, de la colonne proprement dite, d'un rétrogradeur et d'un condenseur.

La colonne proprement dite a toujours pour but de réaliser, à contre courant, le contact le plus intime possible entre la vapeur venant de la chaudière et le liquide refluant du rétrogradeur (barbottage dans les colonnes à plateaux, léchage dans les colonnes à anneaux, à chaînes, etc.). Cette colonne est isolée thermiquement d'autant plus soigneusement que les corps à séparer ont un point d'ébullition plus élevé.

Dans ce trajet, les composants les moins volatils se condensent successivement, en vaporisant des quantités équivalentes des parties les plus légères du liquide en contact. Dans une colonne suffisamment efficace, la vapeur est déjà presque exclusivement composée du corps le plus volatil, à la fin du passage dans cette première partie de l'appareil.

La vapeur traverse ensuite le rétrogradàteur réfrigérant à reflux, réglé pour en condenser la majeure partie, mais non la totalité. Le liquide ainsi condensé servira dans la colonne au lavage des vapeurs. La partie non condensée, légèrement purifiée peut-être par cette condensation fractionnée, passe au réfrigérant descendant et aux appareils de réception.

Le mode de fonctionnement des colonnes en verre employées dans les laboratoires est tout différent. Les appareils ne comprennent pas de rétrogradateurs : c'est le corps de la colonne qui joue ce rôle. Il s'ensuit que les quantités de liquides et de vapeurs en présence sont très variables : trop faibles en haut, trop fortes en bas où il se produit facilement des engorgements si l'on essaie d'augmenter l'efficacité de la colonne en augmentant sa hauteur. D'autre part, on ne saurait isoler thermiquement une telle colonne, car on supprimerait ainsi toute condensation de vapeurs.

J'ai donc cherché à réaliser un dispositif analogue à celui de la colonne industrielle : 1° en surmontant la colonne proprement dite d'une sorte de rétrogradateur; 2° en calorifugeant d'une manière presque parfaite le corps de la colonne, au moyen d'une double enveloppe complètement vide d'air.

## II. — Description de l'appareil.

L'appareil se compose de 3 parties, qui peuvent être réunies par soudure, rodages, ou même joints de caoutchouc selon le liquide à distiller : (*fig.* 1).

1° La colonne proprement dite ;

2° Le régulateur ;

3° Un dispositif pour connaître de façon précise la température des vapeurs qui vont au réfrigérant descendant.

1° *Colonne proprement dite.* — Après quelques essais, j'ai constaté que les colonnes à pointes du type Vigreux, bien que

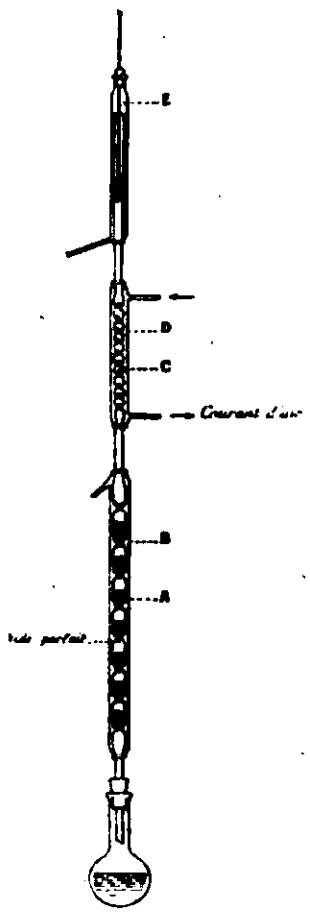



Fig. 1.

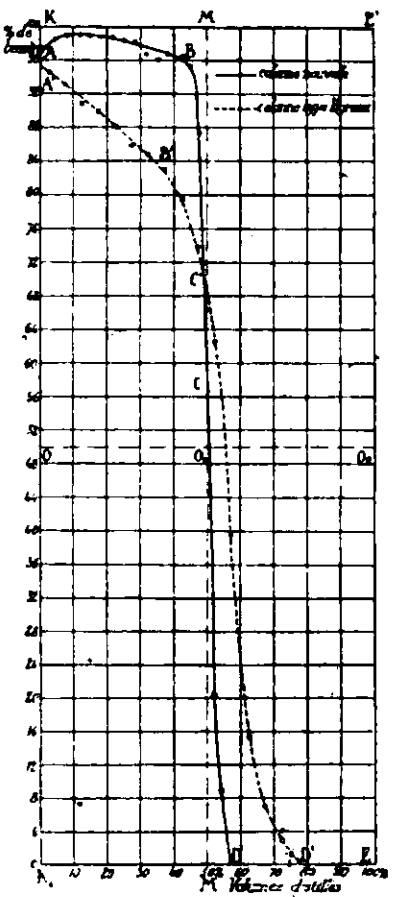



Fig. 3.

donnant déjà d'excellents résultats, ne permettent cependant pas de réaliser un contact suffisant entre liquide et vapeur, ni surtout de mettre en contact assez de liquide avec la vapeur.

Les colonnes à perles de verre échappent à cet inconvénient. Mais les perles tendent à se tasser par leur propre poids, à créer

en certains endroits des passages de trop faible section, à se coincer ce qui produit le bris de l'appareil dès qu'on le met en marche.

Je me suis arrêté à un dispositif mixte qui m'a donné toute satisfaction. Des étranglements successifs de la colonne supportent chacun un petit entassement A, (haut de 5 à 6 cm.) de cylindres de verre de 7 à 8 mm. de diamètre et de même auteur. On obtient ceux-ci en coupant en tronçons un tube du même verre que celui qui constitue tout l'appareil. La colonne est soudée à l'intérieur d'un manchon B de diamètre légèrement supérieur, où l'on a fait un vide très poussé par les procédés employés dans la fabrication des vases de Dewar. La longueur de cette partie de l'appareil peut être aussi grande qu'on le désire.

2° *Rétrogradateur.* — Il est constitué par un réfrigérant à air C à grande surface, de modèle quelconque (pointes de Vigreux, boules, etc.). A l'aide d'une trompe à eau ou d'une soufflerie, on peut faire passer un courant d'air plus ou moins intense dans la double enveloppe D. La hauteur de ce rétrogradateur est d'autant plus grande que les corps à séparer ont un point d'ébullition plus bas.

3° L'appareil devant réaliser des séparations délicates, il faut pouvoir connaître exactement le point d'ébullition de vapeurs qui vont au réfrigérant descendant. Un dispositif analogue à celui des ballons de Berthelot permet d'entourer complètement le thermomètre d'une double gaine de vapeur, et d'éviter les corrections thermométriques.

La construction de cet appareil ne présente pas de difficultés spéciales et l'usage a permis de constater qu'il n'est pas fragile, à condition d'opérer lentement pour sa mise en marche. Cette précaution est inutile si l'appareil est construit en verre à faible coefficient de dilatation (1).

## III. — Fonctionnement.

On règle à la fois le chauffage du ballon et le courant d'air du rétrogradateur de façon que ce dernier alimente abondamment la colonne sans cependant y produire d'engorgements, et que le liquide distille à la goutte seconde. La distillation se poursuit alors toute seule. Quand le composant le plus volatil est passé, le rétrogradateur condense la totalité des vapeurs et la distillation s'arrête.

(1) Cet appareil est construit par la Compagnie générale de verrerie et d'appareillage scientifiques, 4, rue Clément, Paris.

Il convient alors de diminuer légèrement le courant d'air et de chauffer davantage le ballon.

## IV. — Résultats obtenus.

Cet appareil, employé à diverses séparations, a donné les résultats suivants :

1° *Séparation d'un mélange alcool et eau.* — L'essai a porté sur un mélange contenant 300 cc. d'eau et 300 cc. d'alcool à 95°.

On a recueilli :

| | |
|---|---|
| Alcool à 95-96° | 280 cc. |
| Alcool à 50° | 30 |
| Eau pure | le reste |

La distillation s'arrête spontanément après le passage de l'alcool à 95-96° (densité déterminée à température connue).

2° *Extraction de l'hexahydrotoluène contenu dans l'essence de Bornéo.* — La distillation a porté sur une fraction de cette essence passant de 98°,5 à 115°, après élimination des carbures benzéniques et non saturés par agitations répétées avec de l'acide nitrique concentré.

Malgré les points d'ébullition très voisins de l'heptane et de l'hexahydrotoluène qui constitue en majeure partie cette fraction (98°,4 et 100°,3) je suis arrivé après cinq passages à obtenir une importante quantité d'hexahydrotoluène presque pur (point de fusion — 129° au lieu de — 126°,4) (Timmermans).

3° *Distillation fractionnée du pétrole.* — M. P. E. Erckmann s'est servi de cet appareil pour le pentane, l'hexane et l'heptane purs à partie de l'essence légère américaine en usage dans l'aviation.

Dès le deuxième tour de rectification, il a obtenu une séparation très nette au voisinage du point d'ébullition de ces carbures. Une troisième rectification suffit pour obtenir les corps sensiblement purs, comme l'indiquent les points de fusion obtenus, à savoir :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour le pentane | — 133° | au lieu de | — 130°8 |
| Pour l'hexane | — 95 | — | — 94,03 |
| Pour l'heptane | — 103 | — | — 97,1 (1) |

4° *Purification de l'anhydride acétique brut.* — La séparation de l'acide et de l'anhydride acétique est également très satisfai-

(1) Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 25, p. 316.

sante. On obtient dès la première opération, à l'état pur, les 4/5 de l'anhydride contenu.

Ces divers résultats nous montrent que l'appareil proposé fonctionne de façon satisfaisante, aussi bien pour des corps à bas point

Système : Benzène - Toluène.

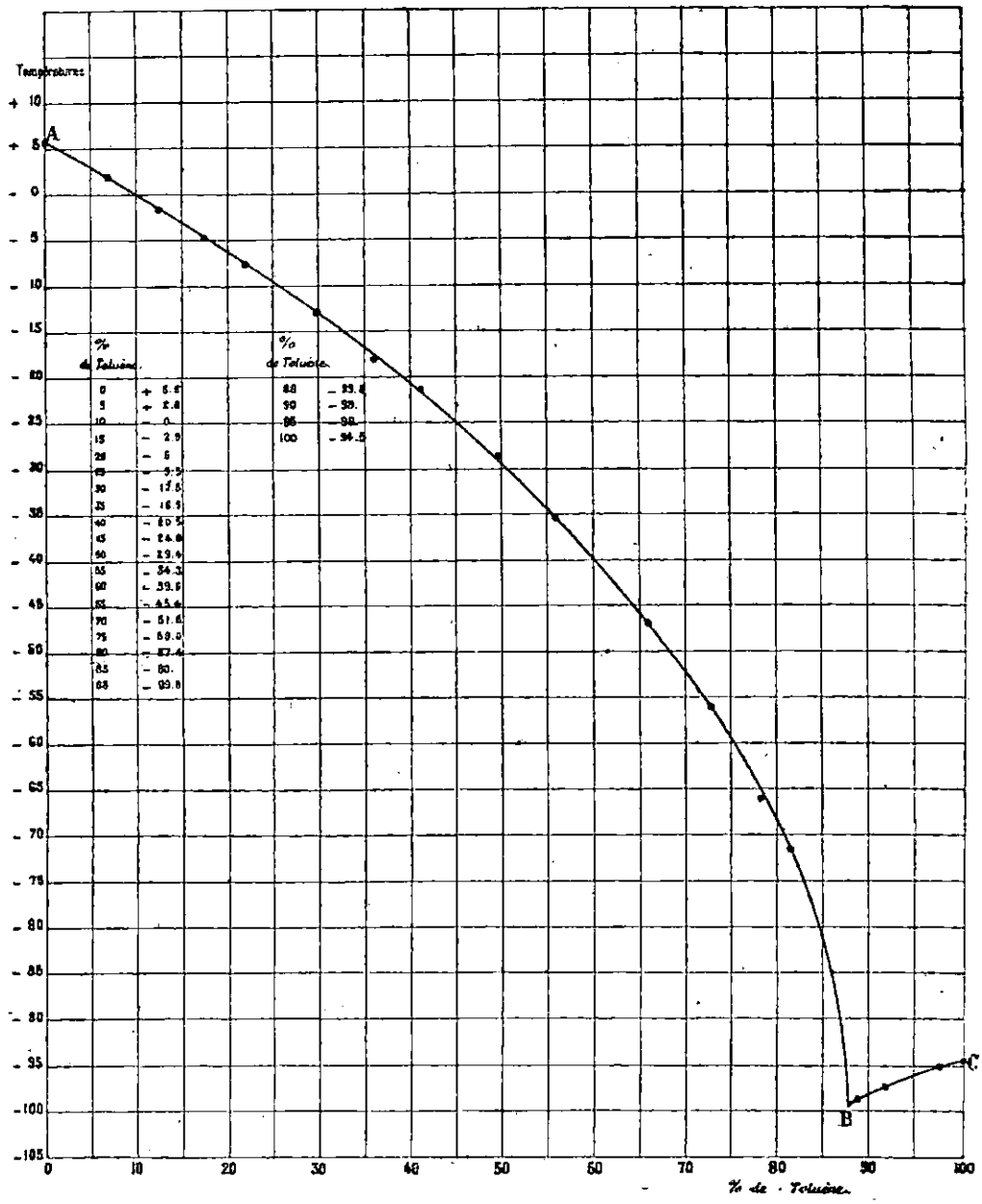



Fig. 2.

d'ébullition (pentane + 36°) que pour des corps à point d'ébullition élevé (anhydride acétique 139°,5).

Il me parait même possible de réaliser avec cet appareil la dis-

tillation fractionnée do mélanges de gaz liquéfiés, en faisant passer dans le rétrogradateur de l'air ou un liquide convenablement refroidis. Rien ne s'oppose en effet au fonctionnement de la colonne à des températures inférieures à la température ambiante.

## V. — Méthode de comparaison.

Qualitativement, il semble donc que cet appareil donne d'excellents résultats. J'ai cherché à préciser quantitativement la valeur relative de cet appareil, par rapport à celui qui est incontestablement le meilleur jusqu'ici, la colonne à pointes de Vigreux.

La méthode de comparaison proposée est la suivante : choisir un mélange à parties égales, de deux composés dont la distillation est normale. Distiller ce mélange à une vitesse déterminée (environ 1 goutte à la seconde) et recueillir des fractions égales. Déterminer la composition de chacune des fractions recueillies.

*Points de solidification commençante du système benzène-toluène.*

| Poids de benzène. | Poids de toluène. | Poids total. | Pour 100 de toluène. | P. F. brut. | P. F. corrigé. |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,180 | 0 | 6,180 | 0 | 5°5 | 5°5 |
| 6,180 | 0,436 | 6,616 | 6.8 | 1,7 | 1,7 |
| 6,180 | 0,872 | 7,052 | 12.2 | — 1,6 | — 1,6 |
| 6,180 | 1,308 | 7,488 | 17.5 | — 4,6 | — 4,6 |
| 6,180 | 1,744 | 7,924 | 22.0 | — 7,7 | — 7,7 |
| 6,180 | 2,616 | 8,796 | 29.7 | — 12,7 | — 12,7 |
| 6,180 | 3,488 | 9,668 | 36.2 | — 18,0 | — 18,0 |
| 6,180 | 4,360 | 10,540 | 41.4 | — 21,3 | — 21,3 |
| 6,180 | 6,104 | 12,284 | 49.6 | — 30,0 | — 28,5 |
| 6,180 | 7,848 | 14,028 | 56.0 | — 35,9 | — 34,4 |
| 0 | 17,630 | 17,630 | 100.0 | — 96,5 | — 91,5 |
| 0,441 | 17,630 | 18,071 | 97.6 | — 100,0 | — 95,1 |
| 1,323 | 17,630 | 18,953 | 92.0 | — 99,3 | — 97,5 |
| 2,205 | 17,630 | 19,835 | 88.9 | — 100,5 | — 98,8 |
| 3,090 | 17,630 | 20,720 | 85.1 | — 78,0 | — 78,0 |
| 3,969 | 17,630 | 21,599 | 81.5 | — 71,5 | — 71,0 |
| 4,856 | 17,630 | 22,486 | 78.4 | — 65,2 | — 65,0 |
| 6,615 | 17,630 | 24,245 | 72.7 | — 55,9 | — 56,2 |
| 8,820 | 17,630 | 24,450 | 66.3 | — 46,2 | — 46,8 |

Les résultats ainsi obtenus permettent de tracer une courbe

représentant le travail de la colonne. Sur l'axe des $x$, on porte successivement le volume de chaque fraction, calculé en centième du volume total du mélange primitif. Sur l'axe des $y$, la teneur pour cent en composé le plus léger de chaque fraction. Les points obtenus sont reliés par une ligne, représentant la marche de la distillation.

TABLEAU I.

Distillation avec la colonne nouvelle. Fractions de 20 cc.
Volume total : 600 cc.

| Numéro de la fraction. | Temps de distillation de la fraction. | Température d'ébullition. | Point de solidification commençante de la fraction. | Teneur de la fraction en benzène. | Quantité de benzène contenu. | Quantité de toluène contenu. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Minutes | | | Pour 100 | | |
| 1 | 6 | 80-81° | + 3°6 | 96.5 | 19.30 | 0.70 |
| 2 | 9 | 81°0 | + 4,5 | 98.3 | 19.66 | 0.34 |
| 3 | 9 | 81,0 | + 5,0 | 99.0 | 19.80 | 0.20 |
| 4 | 8 | 81,0 | + 5,0 | 99.0 | 19.80 | 0.20 |
| 5 | 5 | 81,3 | + 5,0 | 99.0 | 19.80 | 0.20 |
| 6 | 9 | 81,5 | + 4,9 | 98.8 | 19.76 | 0.24 |
| 7 | 5 | 81,7 | + 4,9 | 98.8 | 19.76 | 0.24 |
| 8 | 6 | 81,8 | + 4,6 | 98.3 | 19.66 | 0.34 |
| 9 | 8 | 82,0 | + 4,5 | 98.1 | 19.62 | 0.38 |
| 10 | 6 | 82,5 | + 3,7 | 96.6 | 19.32 | 0.68 |
| 11 | 7 | 82,5 | + 3,3 | 95.9 | 19.18 | 0.82 |
| 12 | 9 | 82,5 | + 3,8 | 96.8 | 19.36 | 0.64 |
| 13 | 10 | 82,5 | + 3,5 | 96.4 | 19.28 | 0.72 |
| 14 | 12 | 83,0 | + 2,5 | 94.5 | 18.90 | 1.10 |
| 15 | 10 | 83,5-90°0 | — 1,6 | 87.5 | 17.50 | 2.50 |
| 16 | 10 | 90,0-109°0 | — 72,0 | 20.0 | 4.00 | 16.00 |
| 17 | 9 | 109,0-109,0 | — 98,0 | 9.0 | 1.80 | 18.20 |
| 18 | 8 | 111,0-111,4 | — 94,5 | 0 | 0 | 20.00 |
| 19 | 9 | 111°4 | — 94,5 | 0 | 0 | 20.00 |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| | | | | (296.50) | | |

Quantité totale de benzène contenu dans les 300 premiers cc. de distillation : 290,70.

Quantité totale de toluène contenu dans les 300 premiers cc. de distillation : 9,30.

TABLEAU II.

Distillation avec la colonne type Vigreux. Fractions de 20 cc.
Volume total : 400 cc.

| Numéro de la fraction. | Temps de distillation de la fraction. | Température d'ébullition. | Point de solidification commençante de la fraction. | Teneur de la fraction en benzène. | Quantité de benzène contenu. | Quantité de toluène contenu. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Minutes | | | Pour 100 | | |
| 1 | 15 | 80°8 | + 2°5 | 94.5 | 18.90 | 1.10 |
| 2 | 10 | 80,8-81°5 | + 2,0 | 93.5 | 18.70 | 1.30 |
| 3 | 8 | 81,5-82,0 | + 0,5 | 91.0 | 18.20 | 1.80 |
| 4 | 9 | 82,0-82,5 | 0 | 90.0 | 18.00 | 2.00 |
| 5 | 7 | 82,5-84,0 | — 0,5 | 89.3 | 17.86 | 2.14 |
| 6 | 9 | 84,0-85,0 | — 2,5 | 85.7 | 17.14 | 2.86 |
| 7 | 8 | 85,0-85,5 | — 3,0 | 84.9 | 16.98 | 3.02 |
| 8 | 10 | 85,5-86,0 | — 4,0 | 83.3 | 16.66 | 3.34 |
| 9 | 11 | 86,0-87,5 | — 6,5 | 79.4 | 15.88 | 4.12 |
| 10 | 15 | 87,5-91,5 | — 10,0 | 74.0 | 14.80 | 5.20 |
| 11 | 15 | 91,5-100°0 | — 19,0 | 62.5 | 12.50 | 7.50 |
| 12 | 12 | 100,0-105,0 | — 41,0 | 39.7 | 7.94 | 12.06 |
| 13 | 8 | 105,0-107,0 | — 80,0 | 15.5 | 3.10 | 16.90 |
| 14 | 12,5 | 107,0-108,0 | — 97,0 | 7.9 | 1.40 | 18.60 |
| 15 | 15 | 108,0-108,5 | — 95,5 | 3.0 | 0.60 | 19.40 |
| 16 | 14 | 108°5 | — 94,5 | 0 | 0 | 20.00 |
| 17 | 15 | 108,5 | — 94,5 | 0 | 0 | 20.00 |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| ... | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| | | | | | (198.66) | |

Quantité totale de benzène contenu dans les 200 premiers cc. de distillation : 173,12.

Quantité totale de toluène contenu dans les 200 premiers cc. de distillation : 26,88.

Pour connaître facilement la composition de différentes fractions distillées, il était tout indiqué de recourir à la méthode si simple et si précise de l'analyse thermique.

Nous avons adopté le mélange benzène pur, toluène pur, toujours facile à se procurer.

La courbe des points de solidification commençante des mélanges de ces deux corps n'a pas été faite jusqu'ici, à ma connais

sance. M. P. J. Masson a bien voulu se charger de l'établir. Elle est du type le plus simple, avec un point eutectique à —99°8, pour 88 0/0 de benzène et 12 0/0 de toluène. (*Fig.* 2).

Il suffit alors de prendre le point de solidification commençante d'une fraction pour avoir sa composition centésimale, par un simple report sur la courbe.

Les fractions recueillies peuvent être mesurées en volume et non en poids, en négligeant la petite différence de densité du benzène (0,899) et du toluène (0,882).

J'ai comparé par cette méthode la colonne nouvelle et une colonne du type Vigreux très puissante, à 17 rangées doubles de pointes (1 rangée comporte 4 pointes horizontales et 4 pointes inclinées). La distillation a été effectuée sur :

600 cc. du mélange : 50 0/0 benzène, 50 0/0 toluène
avec la colonne nouvelle.

400 cc. du mélange : 50 0/0 benzène, 50 0/0 toluène
avec la colonne type Vigreux.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux ci-dessus.

Suivant le mode de représentation indiqué, le travail de la colonne nouvelle est figuré par la courbe A B C D E (*fig.* 3), celui de la colonne type Vigreux par la courbe A' B' C' D' E'. L'aire de la surface A B C O, M, K, A et de la surface A' B' C' O, M, K, A' représente la quantité totale de benzène contenu dans un volume de distillat égal à la moitié du volume du mélange primitif. On peut de plus essayer de représenter l'efficacité de chacun des appareils par un coefficient :

Appelons $2v$, le volume total de liquide employé pour l'essai;

Appelons $a$, la quantité de benzène contenu dans la première moitié $v$ du distillat;

Appelons $b = v - a$, la quantité de toluène contenu dans $v$.

J'ai choisi le coefficient d'efficacité :

$$E = \frac{a - b}{v}$$

qui a l'avantage d'être nul pour un appareil qui ne changerait pas la composition du mélange primitif (courbe $00_1 0_2$) et qui prend la valeur 1 pour un appareil parfait (courbe $KMM_1E$) :

Pour la colonne nouvelle, l'efficacité est..... $\frac{290,70 - 9,30}{300} = 0,94$

— type Vigreux, l'efficacité est. $\frac{173,12 - 26,88}{200} = 0,73$

Ce coefficient peut être obtenu plus facilement que la courbe ci-dessus, simplement en recueillant un volume V du distillat et en prenant son point de solidification commençante sans recueillir séparément de petites fractions, mais il renseigne d'une façon moins précise sur la marche de l'appareil.

## VI. — Résumé et Conclusion.

En résumé, je crois pouvoir avancer que l'appareil réalise un progrès réel pour les distillations de laboratoire. Ce résultat a été obtenu, en s'inspirant des dispositifs industriels, par l'adjonction à la colonne proprement dite d'un rétrogradateur et par l'isolement calorique parfait de la colonne par le vide. L'appareil ainsi constitué a donné des résultats très satisfaisants au cours de distillations très variées, et semble pouvoir également être employé pour des séparations de corps à points d'ébullition inférieurs à la température ambiante. D'autre part, les procédés de l'analyse thermique ont permis d'établir une méthode de comparaison exacte et simple des différents appareils de distillation, qui pourrait être adopté pour mesurer leur efficacité.

L'efficacité de l'appareil présenté a été ainsi trouvée très voisine de l'unité, ce qui revient à dire que ce dernier permet de réaliser certaines séparations d'une façon presque quantitative.

Paris, Avril 1919.

## N° 52. — Sur l'isolement et la caractérisation des alcools à l'état d'allophanates; par A. BEHAL.

(10.6.1919).

L'extraction des alcools des mélanges qui les renferment est un problème qui se pose fréquemment en chimie organique, soit dans l'analyse des huiles essentielles, soit dans les recherches purement synthétiques.

Quand on a poussé les méthodes physiques aussi loin que possible et que l'alcool n'est pas pur, on est obligé de recourir à des méthodes chimiques. Celles-ci consistent à transformer les alcools en dérivés qui, en raison de leurs propriétés physiques ou chimiques spéciales, se prêtent aisément à une séparation.

La transformation des alcools en éthers-sels a fréquemment servi de base à des méthodes de ce genre. La première méthode susceptible d'une application générale aux alcools primaires a été donnée par Pasteur, qui eut recours pour la séparation de deux

alcools contenus dans l'alcool amylique de fermentation à la transformation en éthers sulfuriques acides qu'il convertit en sels de baryum dont la solubilité dans l'eau était différente et qui permettait le retour par hydrolyse aux alcools primitifs.

L'emploi de certains acides bibasiques organiques a fourni des résultats d'une portée plus générale encore, la méthode est due à M. A. Haller. Dans une étude sur les bornéols et en particulier sur le camphol de romarin, publié en 1889 (1), M. A. Haller utilisa les propriétés que possèdent les acides bibasiques organiques de donner, avec les alcools, des éthers-sels acides solubles dans les alcalis, et d'où les alcools peuvent être aisément régénérés par saponification.

Tiemann et Krieger (2) ont fait remarquer que cette méthode ne saurait convenir à la plupart des alcools de la série terpénique, en raison de la facilité avec laquelle ces alcools subissent des transformations, sous l'influence des acides ou de la chaleur.

Quoiqu'il en soit, la méthode de M. A. Haller a rendu de grands services; elle a été appliquée par Dodge dans ses études de l'essence de citronnelle et après lui, par de nombreux chimistes qui se sont occupés de la composition des huiles essentielles. M. A. Haller a lui-même préconisé la préparation du phtalate acide de méthyle au moyen de l'anhydride phtalique pour obtenir facilement l'alcool méthylique pur.

Bouveault a proposé pour caractériser et séparer un alcool d'un mélange, l'emploi de l'acide pyruvique dont il transformait les éthers en semicarbazones, d'où on pouvait revenir aux alcools par saponification.

On a utilisé ensuite pour caractériser les alcools, l'isocyanate de phényle ou le chlorure de diphénylcarbamyle, qui conduit à l'obtention d'uréthanes.

J'ai repris une méthode déjà connue qui consiste à faire réagir l'acide cyanique sur les alcools et qui fournit surtout des allophanates à côté des uréthanes qui, la plupart du temps, ne sont que des produits accessoires à la réaction.

On connaissait quelques dérivés primaires et secondaires des alcools à fonction simple et des polyalcools simples ou à fonction complexe.

Un de mes élèves M. L. Belières a étudié un certain nombre de termes de la série acyclique, alcools primaires et secondaires.

(1) A. Haller, *C. R.*, t. **108**, p. 140 et t. **110**, p. 580.
(2) Tiemann et Krieger, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 901 (1896).

Cette méthode a été appliquée aux alcools primaires, secondaires et tertiaires. Je dois faire remarquer qu'aucune des méthodes précédentes n'était utilisable dans le cas des alcools tertiaires.

Je l'ai employée, d'autre part, dans la série des alcools dits terpéniques et elle m'a permis d'apporter quelques lumières sur la composition de divers produits de ce groupe.

Je l'ai étendue aux alcools cycliques, aux alcools de la série benzénique et enfin aux phénols dont je n'ai trouvé mentionné que le premier terme.

La méthode de préparation a été la suivante :

On fait passer un courant de gaz acide cyanique dans l'alcool refroidi ; le gaz est fourni par la dépolymérisation de l'acide cyanurique contenu dans un tube d'environ 12 mm. de diamètre intérieur, placé sur une grille à analyses, chauffé vers le rouge sombre et traversé par un courant très lent de gaz carbonique. On avait disposé à l'avant une chambre d'environ 30 cc. de longueur.

Le chauffage se faisait de l'avant à l'arrière, le tube plongeant dans l'alcool était à large ouverture.

En général, l'alcool s'échauffe assez rapidement, puis brusquement se prend en masse. On laisse refroidir, on broye les cristaux dans un mortier avec de l'éther absolu ; on jette le tout sur un filtre et on lave la masse solide avec de l'éther, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de résidu sensible dans l'évaporation de l'éther de lavage.

Dans ces conditions, l'éther enlève l'alcool qui aurait pu ne pas réagir et l'uréthane qui se forme toujours en quantité plus ou moins grande.

Le résidu insoluble qui constitue l'allophanate souillé par un peu d'acide cyanurique est séché jusqu'à disparition d'odeur cyanique puis redissous à chaud dans l'alcool absolu, le benzène ou l'acétone et il cristallise par refroidissement.

Généralement du premier coup le produit est pur et le point de fusion ne varie pas par des cristallisations ultérieures. Dans le cas où l'alcool était solide, on a opéré le plus généralement en solution éthérée.

Tous les allophanates que nous avons obtenus sont des corps cristallisés, incolores et inodores, leur solubilité dans l'éther froid est très faible, leur solubilité dans l'alcool froid est un peu plus grande, mais néanmoins encore faible.

Dans les alcools de la série acyclique, nous avons observé que

les allophanates terliaires étaient saponifiés par l'action de l'eau bouillante.

L'alcool est régénéré ; il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient de l'urée :

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 + H^2O = CO^2 + \begin{matrix} H \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH + CO(NH^2)^2$$

Les allophanates d'alcools secondaires et les allophanates d'alcools primaires exigent dans la plupart des cas l'action, en solution aqueuse à l'ébullition, de l'alcali caustique ou d'une base alcalinoterreuse.

On observe parfois la formation d'uréthane volatil avec la vapeur d'eau dans la saponification.

En opérant sur 5 gr. d'alcool ou de substance renfermaut ces 5 gr., on peut d'abord isoler l'alcool, le caractériser par le point de fusion de son allophanate et le régénérer pour prendre ses constantes physiques et refaire à nouveau l'allophanate qui doit être identique au corps primitif.

Dans la série des alcools terpéniques, le linalol se comporte comme un alcool que l'on doit mettre hors cadre.

Tous les autres alcools du groupe se comportent normalement; j'en ai étudié les différents termes ; ils nécessitent à eux seuls un mémoire développé.

La série des alcools cycliques ne donne lieu à aucune observation. La formation des allophanates, sauf dans le cas du terpinol, est normale et ceux-ci présentent les caractères habituels.

Dans la série arylalcoylique, on peut observer des perturbations graves lorsque les corps renferment des fonctions phénoliques.

Nous savons déjà que les phénols fournissent des allophanates. Si la fonction phénolique est éthérifiée par des alcoyles, ou des aryles, elle n'amène plus aucune perturbation et la réaction est normale.

Comme, au point de vue de la séparation, les corps à fonction phénolique sont solubles dans les alcalis, il sera aisé d'utiliser le traitement alcalin pour séparer au préalable, les corps à fonction phénolique.

Les alcools à fonction carbure éthylénique, aussi bien dans la série cyclique que dans la série acyclique, donnent des allophanates normaux.

Le premier terme de la série a été découvert par Liebig et Wöhler, *Pog. Ann.*, t. **20**, p. 396 et la théorie de la formation des allophanates a été donnée par Hofmann, *Ber.*, t. **4**, p. 268, qui

attribue leur genèse à la formation préalable d'un uréthane et action ultérieure de l'acide cyanique sur ce dernier. Il est possible qu'une pareille réaction puisse se faire, mais je pense plutôt qu'il se fait do l'acide dicyanique qui réagit au moment de sa formation sur l'alcool en présence.

La méthode ne permet pas de séparer deux alcools primaires ou secondaires ayant un même point d'ébullition, mais elle peut être utilisée pour séparer les alcools tertiaires des primaires et secondaires.

En pratique, il y a lieu d'effectuer, avant le traitement à l'acide cyanique une distillation fractionnée aussi serrée que possible après traitement préalable à la soude et au bisulfite.

Je décrirai sous forme de tableau les divers allophanates obtenus avec leurs points de fusion et leurs solubilités dans l'alcool et l'éther absolu et quelques uréthanes obtenus comme produits accessoires.

ALLOPHANATES DE LA SÉRIE ACYCLIQUE

*Alcools primaires.*

| Points d'ébullition des alcools. | Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Solubilités 0/0 cc. Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|---|
| » | de méthyle ..... | 212° | 0,140 | 0,030 | 17° |
| » | d'éthyle ..... | 190 | 0,455 | 0,080 | 20,5-19°5 |
| » | de propyle..... | 175,5 | 0,750 | 0,139 | 17° |
| » | de butyle normal..... | 149,5-150°5 | 1,230 | 0,246 | 18 |
| » | d'isobutyle..... | 180°5 | 0,917 | 0,302 | 15 |
| » | d'isoamyle ..... | 150 | abs. 1,411 | 0,698 | 13 |
| 156-160° | d'hexyle ..... .. | 165 | » 0,180 | 0,120 | 17 |
| | | | » 0,630 | 0,180 | 20 |
| 149-153 | d'isohexyle (méthyl-2-pentanol-5). | 162 | » 0,471 | abs. 0,220 | 14 |
| 174-178 | d'heptyle ..... | 160 | » 0,350 | 0,120 | 17 |
| | | | » 0,100 | 0,160 | 19,7 |
| 194-196 | d'octyle..... | 157 | » 0,220 | 0,140 | 17 |
| | | | » 0,310 | 0,140 | 19,7-19° |
| 211-215 | de nonyle..... | 158 | » 0,120 | 0,091 | 17-13 |
| 115-119 12mm | de décyle..... | 159 | » 0,054 | 0,058 | 17° |
| | | | » 0,070 | 0,068 | 20,7 |
| | d'undécyle ..... | 155,5-156° | » 0,105 | 0,117 | 13 |
| 142-145 15mm | de dodécyle..... | 159°5 | » 0,015 | 0,025 | 17 |
| | | | » 0,028 | 0,053 | 20,7 |

*Alcools primaires à fonction éthylénique.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| d'allyle | 165° | 0,855 | 0,212 | 18° |
| d'undécylényle | 143 | 0,642 | 0,181 | 17 |

*Allophanates secondaires.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| de propanol-2 | 180° | abs. 0,815 | abs. 0,521 | 16° |
| de méthyléthylcarbinol | 159,5 | 0,718 | 0,571 | 18 |
| de méthylpropylcarbinol. | 151 | 0,535 | 0,531 | 18 |
| de diéthylcarbinol | 179,5 | 0,996 | 0,457 | 18 |
| de méthylbutylcarbinol. | 173 | 0,970 | 0,300 | 17 |
| d'éthylisopropylcarbinol. | 179 | abs. 1,361 | abs. 0,485 | 20–19° |
| de méthylisobutylcarbinol. | 161 | 0,288 | 0,198 | 16°5 |
| de dipropylcarbinol | 206 | 0,410 | 0,191 | 16,5 |
| d'octyle-2 | 155 | abs. 0,201 | 0,069 | 14 |
| de diisobutylcarbinol. | 156 | 1,158 | 1,064 | 16,5 |

*Alcools tertiaires.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| de triméthylcarbinol | 190° | abs. 0,723 | 0,290 | 15° |
| d'amyle | 152 | » 1,125 | 0,289 | 15,5–16° |
| d'hexyle (méthyl-2-pentanol-2). | 128 | » 2,100 | 0,965 | 16° |
| d'heptyle (diméthyl-2.4-pentanol-2). | 132 | » 0,920 | 0,446 | 14 |
| d'octyle (éthyl-3-hexanol-3). | 149 | » 1,144 | 0,531 | 16 |
| de nonyle (méthyl-2-éthyl-4-hexanol-4). | 145 | » 1,340 | abs. 0,891 | 16–15°5 |
| de diméthylnonylcarbinol. | 113,5 | » 0,642 | » 0,793 | 14° |

## ALLOPHANATES DE LA SÉRIE CYCLIQUE

### *Arylalcools.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| de benzyle | 121° | 0,220 | 0,050 | 17° |
| de phénylélhyle | 186 | 0,080 | 0,033 | 17 |
| de phénylpropyle | 165 | 0,157 | 0,089 | 16,5 |
| de méthylsaligénine | 180 | 0,106 | 0,064 | 17 |
| d'anisyle | 180,25 | 0,070 | 0,016 | 17 |
| d'éthylvanillyle | 173 | 0,039 | 0,014 | 17 |
| de pipéronyle | 176,5 (en se déc.) | 0,066 | 0,023 | 16,5 |
| de phényléthyle secondaire. | 181,5 | 0,680 | 0,0156 | 19 |
| de cyclohexylbulanyle | 148 | 0,238 | 0,070 | 17 |
| de cinnamyle | 185 | 0,810 | 0,050 | 17 |

### *Alcools cycliques.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| de cyclopentanyle | 179°5 | 0,978 | 0,322 | 17-16° |
| de cyclohexanyle | 179 | 0,834 | 0,247 | 21-19 |
| de menthyle | 213 | 0,140 | 0,067 | 18° |
| de carvomenthyle | 192,5 | 0,228 | 0,0264 | 17-16° |
| de menthyle tertiaire. | 187 | 0,180 | 0,070 | 17° |
| d'isopulégyle | 219 | 0,263 | 0,222 | 17 |

### *Phénols.*

| Allophanates. | P. F. | Solubilités 0/0 cc. Alcool. | Éther. | T. |
|---|---|---|---|---|
| de phényle | 180° | 0,381 | 0,0356 | 20-19° |
| d'*o*-crésyle | 185 | 0,474 | 0,063 | 17,5-18° |
| de *p*-cresyle | 194 | 0,279 | 0,092 | 18° |

URÉTHANES DE LA SÉRIE ACYCLIQUE

*Primaires.*

| Uréthanes. | P. F. |
|---|---|
| de propyle | 55°5 |
| de butyle normal | 51,6 |
| d'isobutyle | 59,5 |
| d'isoamyle | 59 |
| d'hexyle | 65 |
| d'heptyle | 65,6 |
| d'octyle | 67 |
| de nonyle | 69 |
| de décyle | 67 |
| de dodécyle | 77 |

*Secondaires.*

| Uréthanes. | P. F. |
|---|---|
| d'éthylisopropylcarbinol | 109° |

URÉTHANES DE LA SÉRIE CYCLIQUE

| Uréthanes. | P. F. |
|---|---|
| de phényléthyle primaire | 90° |
| d'hexahydrobenzyle | 99 |

On s'est contenté, pour l'analyse de ces allophanates et de ces uréthanes, de doser l'azote par le procédé de Kjeldahl. On a employé comme réactif facilitant l'oxydation 5 cc. d'une solution d'oxalate de potassium à 30 0/0. L'appareil de distillation de l'ammoniaque était celui de Billy. Le liquide à distiller était additionné de tournure de zinc et de ponce. On employait 60 cc. de lessive de soude pour déplacer l'ammoniaque. L'appareil fonctionnant à blanc indiquait une correction à faire de $0^{cc},7$.

Le réactif indicateur utilisé était la sulfoalizarine.

Ci-dessous quelques indications concernant quelques-uns des alcools utilisés.

1° *Alcools primaires.*

I. — *Alcool isohexylique* (méthyl-2-pentanol-5) $(CH^3)^2$-CH-$CH^2$-$CH^2$ $CH^2OH$; $D_4^0 = 0.827$; $D_4^{13,5} = 0.814$.

Indice de réfraction déterminé au réfractomètre de Pulfrich à la température 13°,5 : $n_D = 1.41416$.

Réfraction moléculaire : calculée : 31.24 ; trouvée : 31.32.

II. — *Hexanol-1.* Ebullition : 156-160° ; $D_4^{20} = 0.820$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 20° : $n_D = 1.41326$.

Réfraction moléculaire : calculée : 31.241 ; trouvée : 31.013.

L'allophanate d'hexyle normal primaire est soluble dans environ 7 fois son poids d'éthanol à l'ébullition.

III. — *Heptanol-1* : Ebullition 174-178° ; $D_4^{16} = 0.830$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 16° : $n_D = 1.42045$.

Réfraction moléculaire : calculée : 35.814 ; trouvée : 35.400.

L'allophanate est soluble à l'ébullition dans environ 7 fois son poids d'éthanol.

IV. — *Octanol-1*. Ebullition 194-196° ; $D_4^{20} = 0.8342$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 20°,5 ; $n_D = 1.43035$.

Réfraction moléculaire : calculée : 40.447 : trouvée : 40.288.

L'allophanate d'octyle primaire est soluble dans environ 7 fois son poids d'éthanol à l'ébullition.

V. — *Nonanol* : Ebullition : 211-215° ; $D_4^{20} = 0.8279$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 20° ; $n_D = 1.43105$.

Réfraction moléculaire : calculée : 45.050 ; trouvée : 45.025.

VI. — *Décanol* : Ebullition 115-119° sous 12 mm. ; $D_4^{20} = 0.8297$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 20°,5 ; $n_D = 1.43587$.

Réfraction moléculaire : calculée : 49.653 ; trouvée : 49.777.

L'allophanate de décyle normal primaire est soluble dans environ 8 fois son poids d'alcool absolu à l'ébullition.

### 2° *Alcools secondaires.*

I. — *Alcool butylique secondaire* (butanol-2) (méthyl-éthyl-carbinol) $CH^3$-CHOH-$CH^2$-$CH^3$ ; $D_4^{22} = 0.819$.

Indice de réfraction déterminé au réfractomètre de Pulfrich à la température de 22° : $n_D = 1.39236$.

Réfraction moléculaire : Calculée : 22.035 ; trouvée : 22.008.

L'allophanate de butyle secondaire est soluble dans environ 11 fois son poids d'alcool à 96° bouillant.

On a obtenu dans le dosage de N par la méthode de Kjeldahl : N 0/0 calculé pour $C^6H^{12}O^3N^2$ : 17.5. — N 0/0 trouvé : 17.45.

II. — *Ethylisopropylcarbinol* : Méthyl-2-pentanol-3 $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>$CH-CHOH-$C^2H^5$ ; $D_4^0 = 0.8373$ ; $D_4^{20} = 0.8413$.

Indice de réfraction à 20° ; $n_D = 1.41346$.

Réfraction moléculaire : calculée : 31.241 ; trouvée : 30.240.

L'allophanate est soluble dans environ 6 fois 1/2 son poids d'alcool à 96° à l'ébullition.

Résultats du dosage de N (méthode Kjeldahl) : N 0/0 calculé pour $C^8H^{16}O^3N^2$ : 14.89. — N 0/0 trouvé : 14.66.

III. — *Méthylisobutylcarbinol* (Méthyl-2-pentanol-4) $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>$CH-$CH^2$-CHOH-$CH^3$ ; $D_4^{17} = 0.8183$.

Indice de réfraction à la température de 17° ; $n_D = 1.40759$.

Réfraction moléculaire : calculée : 31.241 ; trouvée : 30.724.

Le dosage de N dans l'allophanate a donné les résultats suivants : N 0/0 calculé pour $C^6H^{16}O^3N^2$ : 14.89. — N 0/0 trouvé : 14.76.

IV. — *Dipropylcarbinol* (Heptanol-4) $[CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2]^2CHOH$ ; $D_4^{20} = 0.8200$.

Indice de réfraction à 20° ; $n_D = 1.41657$.

Réfraction moléculaire : calculée : 35.54 ; trouvée : 35.838.

V. — *Octanol-2* : $D_4^{20} = 0.8193$.

Indice de réfraction (Pulfrich) à 20° : $n_D = 1.42025$.

Réfraction moléculaire : calculée : 40.447 ; trouvée : 40.172.

### 3° *Alcools tertiaires*

I. — *Triméthylcarbinol* (Méthyl-2-propanol-2) $(CH^3)^3 = COH$ ; $D_4^{20} = 0.7864$.

Indice de réfraction à 20° ; $n_D = 1.38382$.

Réfraction moléculaire : calculée : 22.085 ; trouvée : 22.009.

L'allophanate se dissout à l'ébullition dans environ 10 fois son poids d'alcool absolu.

Résultats du dosage de N (Kjeldahl) : calculé pour $C^6H^{12}O^3N^2$ ; N 0/0 17.50. — Trouvé : N 0/0 17.73.

II. — *Diméthylnonylcarbinol* (Méthyl-2-undécanol-2) $C^9H^{19}\text{-}C(CH^3)^2\text{-}OH$.

Cet alcool a été préparé suivant la méthode de Grignard, par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la méthylnonylcétone.

Point d'ébull. 134-135° sous 15 mm. ; $D_4^0 = 0.8437$ ; $D_4^{13} = 0.8349$.

Indice de réfraction à 13° : $n_D = 1.43968$.

Réfraction moléculaire : calculée : 58.85 ; trouvée : 58.67.

L'allophanate est soluble à l'ébullition dans environ 5 à 6 fois son poids d'alcool absolu. Le dosage de N (Kjeldahl) donne : N 0/0 calculé pour $C^{14}H^{28}N^2O^3$ : 10.14. — N 0/0 trouvé : 10.14.

## N° 53. — Nouveau dispositif pour la détermination rapide des températures critiques. Application au phosgène ; par L. HACKSPILL et MATHIEU.

(8.4.1919).

Le procédé le plus simple et en même temps le plus exact pour la détermination des températures critiques est celui imaginé par Cagniard de Latour.

Le fluide partiellément liquéfié est enfermé dans un tube de verre épais et l'on peut observer par conséquent le ménisque qui sépare le liquide de la vapeur. La température étant élevée progressivement le ménisque devient de plus en plus flou et finit par disparaître. On note la température à cet instant, puis on chauffe un peu plus haut et on laisse refroidir lentement le fluide homogène, un brouillard se forme bientôt et le ménisque réapparaît. On note la nouvelle température qui est toujours un peu différente de la première; la réapparition du ménisque est d'ailleurs plus facile à observer que sa disparition.

Le chauffage progressif et uniforme du tube peut se faire au sein d'un bain liquide ou, mieux encore, dans la vapeur d'un liquide porté à l'ébullition. On peut disposer d'un large intervalle de température avec réglage au 1/10 de degré; en employant différents liquides que l'on fait bouillir sous des pressions variables on a obtenu des points fixes de 1/10 en 1/10 de degré. Cette méthode (Travers « Cludy of gazes » — Guye) est évidemment plus précise que cela n'est nécessaire, car il est difficile d'observer le P. C. à plus de 1° près.

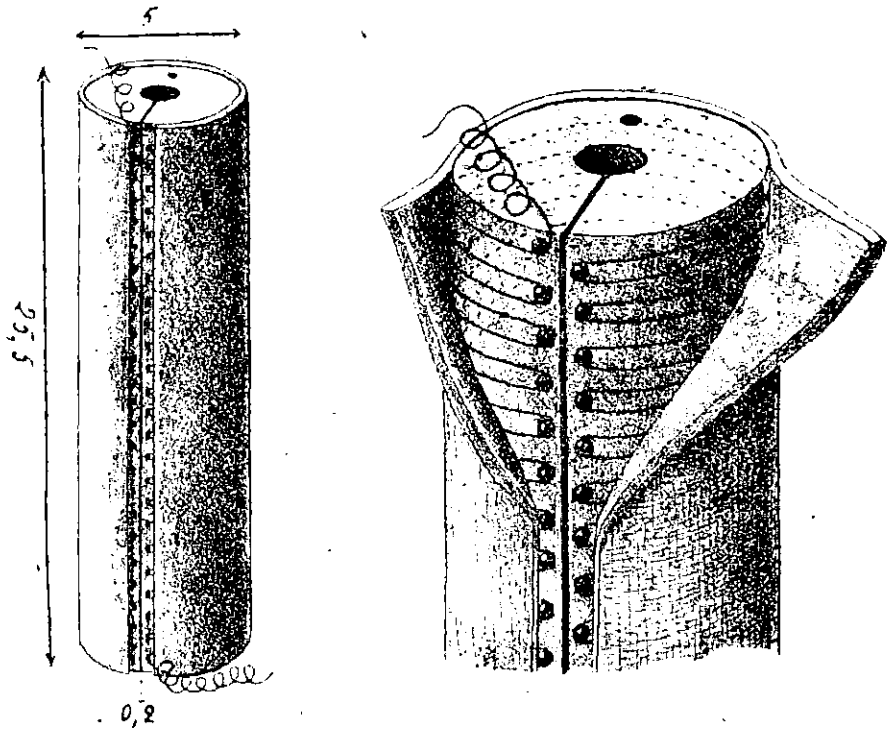
L'appareil dont nous nous sommes servis est beaucoup plus simple que celui nécessité par l'emploi du bain de vapeur sous différentes pressions, il a l'avantage de permettre de monter beaucoup plus haut avec facilité et peut protéger éventuellement contre les projections résultant de la rupture du tube.

*Description.* — C'est un bloc cylindrique de métal bon conducteur de la chaleur (l'aluminium convient bien, le cuivre serait encore préférable) et chauffé électriquement sur toute sa hauteur. Il est percé de deux trous, l'un suivant l'axe, l'autre parallèlement. Celui-ci destiné à recevoir un thermomètre, celui-là le tube contenant la substance à étudier. Une fente de 2 mm. de large taillée suivant une génératrice et pénétrant jusqu'à la cavité centrale permet de voir, lorsque l'éclairage est suffisant, le tube et son ménisque.

Le chauffage est assuré par un fil en nickel isolé au moyen d'amiante, mais afin de ne pas obstruer la fente, l'enroulement se fait en lacet. Des clous, plantés de centimètre en centimètre de chaque côté de la fente permettent au fil isolé de laisser la fente libre. (1)

(1) Un dispositif comprenant deux blocs analogues a déjà servi à l'un de nous pour la détermination des pressions de vapeur saturante des métaux alcalins. (*Ann. Chim. Phys.*, (8), 1913, t. 28, p. 613).

*Etude thermique de l'appareil.* — Un thermomètre Baudin de petites dimensions étant placé dans l'axe entre deux bouchons d'amiante, exactement dans la position occupée ensuite dans le tube, ses indications étaient comparables à celles fournies par un autre thermomètre placé dans le deuxième trou. Il y a concordance parfaite si l'on a soin de chauffer lentement; par exemple de n'élever la température que de 1° ou de 1°,5 par minute. On n'observe jamais dans ces conditions d'écart supérieur à 0°,5 et avec des précautions on peut arriver à 0°,1.




Le chauffage électrique permet du reste de faire une première observation grossière en montant de 4° ou 5° par minute, puis le point intéressant étant fixé approximativement on peut le déterminer avec exactitude en chauffant ensuite avec la lenteur désirable.

*Température critique de l'oxychlorure de carbone $COCl^2$.*

L'oxychlorure de carbone ou phosgène, préparé dans l'industrie, contient toujours du chlore et un peu de produits sulfurés tels que $SO^2Cl^2$ et $S^2OCl^2$.

Une première distillation fractionnée faite de la bouteille où il est renfermé dans un tube de verre refroidi par la glace et le sel le débarrasse des produits sulfurés qui ont un point d'ébullition

bien supérieur. Un séjour de 24 heures sur le mercure suffit pour absorber le chlore libre qui colore le liquide en jaune même après plusieurs distillations.

Le chlore étant ainsi éliminé on peut redistiller le liquide dans un tube étroit et épais pouvant résister à plusieurs atmosphères.

Plusieurs lectures faites dans les deux sens ont donné comme moyenne 183° à 1/2 degré près.

Ce nombre est en somme peu éloigné de 190° que l'on peut calculer par la formule du Marcel Oswald (1) :

$$\alpha = \frac{1}{2T_c - T}$$

où $\alpha$ est le coefficient de distillation du liquide à T° et $T_c$ la température critique.

---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Densité, compressibilité et masse atomique de l'argon ; A. LEDUC** (*C. R.*, t. **167**, p. 70; 7.1918). — L'argon pur, a une D. limite = 1,3787. Sa compressibilité a été étudiée entre 1 et 5 atm. Le coef. moyen d'écart à la loi de Mariotte, à 14° et entre ces limites, est de $10,2.10^{-6}$ par cm. de Hg (pour les gaz normaux : $8,5.10^{-6}$). L'argon ne se place donc pas dans la série normale. Le vol. moléculaire est : 0,9990 (Oxygène = 0,9992). La masse mol. qui se confond avec la masse atomique est de 39,91, sensiblement égale au chiffre de Ramsay et Travers. R. FABRE.

**Equilibres du système ternaire : eau, sulfate de sonde et sulfate d'ammoniaque ; C. MATIGNON** et **F. MEYER** (*Ann. de Chim.* (9), t. 9, p. 251-292, t. **5** et **6** ; 1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. **437**.

**Sur la tension de la vapeur saturée des corps octoatomiques ; E. ARIÈS** (*C. R.*, t. **167**, p. 118; 7.1918). — Les tensions de vaporisation de $HCO^2CH^3$, $C^2H^5Cl$, $C^2H^5Br$, sont régies par une même relation, et sont en harmonie pour satisfaire à la loi sur les états correspondants. R. FABRE.

(1) *C. R.*, 1912, t. **54**, p. 61.

**Sur les tensions de la vapeur saturée des corps d'une atomicité élevée ; E. ARIÈS** (*C. R.*, t. **167**, p. 267; 8.1918).

**Sur les combinaisons du sulfate acide de zirconyle avec quelques sulfates alcalins (Na-NH$^4$); Ed. CHAUVENET et M$^{lle}$ H. GUEYLARD** (*C. R.*, t. **167**, p. 126 ; 7.1918). — Des mesures de chaleur de mélange et de cryoscopie montrent l'existence de sulfates doubles en sol. conc. Des mesures thermochimiques permettent de retrouver à l'état solide les comp. préc. et de déterminer des combinaisons dont l'existence en sol. est incertaine. Ces recherches indiquent l'existence des comp. suivants :

$$2\left[Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3\right]3SO^4Na^2 \quad \text{et} \quad 3\left[Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3\right]2SO^4Na^2$$

$$Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3,SO^4(NH^4)^2 \quad \text{et} \quad Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3,2SO^4(NH^4)^2$$

dont les hydrates ci-dessous sont stables à l'air, à T ord. :

$$2\left[Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3\right]3SO^4Na^2.8H^2O \quad \text{et} \quad 3\left[Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3\right]2SO^4Na^2.7H^2O$$

$$Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^4(NH^4)^2.3H^2O \quad \text{et} \quad Zr\begin{matrix}O\\SO^4\end{matrix}.SO^3,SO^4(NH^4)^2.3H^2O$$

R. FABRE.

**Sur l'azoture de zirconium ; P. BRUÈRE et Ed. CHAUVENET** (*C. R.*, t. **167**, p. 201; 7.1918). — En chauffant tous les dér. ammoniés de $ZrCl^4$ on obtient les réactions suivantes :

(à 225-250°) $Zr(NH^3)^4Cl^4 = 4HCl + Zr(NH^2)^4$ (amidure)

(à 300°) $Zr(NH^2)^4 = 2NH^3 + Zr(NH)^2$ (imidure impur mêlé d'azoture)

(à 350°) $3Zr(NH)^2 = 2NH^3 + Zr^3N^4$ (azoture)

$Zr^3N^4$ est blanc grisâtre, insol. et inalt. dans $H^2O$. Par KOH fondue, donne zircone et $NH^3$. Quelle que soit T de prép. de l'azoture, les auteurs n'ont jamais obtenu $Zr^2N^3$ et $Zr^3N^8$, signalés antérieurement et d'existence douteuse. Ce résultat est en accord avec la tétravalence constante de Zr. R. FABRE.

**Sur la fonction acide du tétroxyde d'osmium; L. TSCHUGAEFF** (*C. R.*, t. **167**. p. 162 ; 7.1918). — L'auteur a obtenu les sels suivants : [$OsO^4$.2KOH], [$OsO^4$.RbOH], [$OsO^4$.CsOH],

[$2OsO^4.CsOH$], prouvant la fonct. ac. de $OsO^4$. Ce sont des comp. crist., bruns ou orangés, sol. $H^2O$. Les sol. aq. sont fort$^t$ hydrolysées, et sont titrées par un ac. minéral en prés. hélianthine. On peut fixer le type de l'ac. [$2OsO^4.H^2O$] en obtenant sa comb. avec la base complexe [$Rh.4Py.Cl^2$]OH. (Py = pyridine), paillettes jaunes de formule : [$Rh.4Py.Cl^2$]OH, $2OsO^4$.

R. FABRE.

**Une réaction nouvelle de l'osmium ; L. TSCHUGAEFF** (*C. R.*, t. **167**, p. 235 ; 8.1918). — Si l'on chauffe, quelques minutes, une sol. de Os, à l'état de $OsO^4$ ou de $K^2OsCl^6$, avec de la thiourée en excès et qques g$^{tes}$ HCl, le liqu. se col. en rouge. Sensibilité : 1/100.000. Le comp. rouge formé corresp. à [$Os.6(NH^2.CS.NH^2)$] $Cl^3.H^2O$, dérivé d'une base analogue aux sels lutéocobaltiques, chromiques, etc., du type [$Co.6NH^3$]$X^3$. R. FABRE.

**Sur la formation du coke ; G. CHARPY** et **M. GODCHOT** (*C. R.*, t. **167**, p. 322; 8.1918). — On peut améliorer notablement la qualité d'un coke en procédant à une recherche préalable de conditions optima dans chaque cas. La détermination du trait. thermique le plus avantageux permet d'étendre, d'une façon appréciable, la série des charbons à coke (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 48). On obtient aussi un résultat intéressant en cokéflant des mélanges de charbons de qualités différentes. On peut additionner un charbon trop maigre (Brassac), ne s'agglomérant pas par cuisson, de brai et de goudrons provenant de dist. antérieure. Certains charbons trop riches (Durham), donnant un coke boursouflé friable, maintenus assez longtemps à 450°, fournissent un produit de bonne qualité, par élimination partielle de mat. volatiles. R. FABRE.

**Sur les amides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodeux ; E. BOISMENU** (*Ann. de Chim.* (9), t. **9**, p. 144-188 ; 3.4.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 355, 558, 687, 967). R. FABRE.

**Sur la fonction amide ; J. BOUGAULT** (*C. R.*, t. **166**, p. 955 ; 6.1918, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 193-201 ; 10.1918. (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 276). R. FABRE.

**Sur la présence d'un alcaloïde fixe dans le genêt à balais ; A. VALEUR** (*C. R.*, t. **167**, p. 26 ; 7.1918). — Les eaux mères du sulfate de spartéine, alcalinisées à $CO^3Na^2$ et épuisées à l'éther, abandonnent à ce solvant un mélange d'alcaloïdes dont on sépare

la spartéine, par dist. sous P. réd. Le résidu (2 à 3 0/0 de la mat. mise en œuvre), traité par un mélange de $C^2H^6O$ et $CHCl^3$, fournit un produit crist., comb. de $CHCl^3$ et d'un nouvel alcaloïde, la *sarothamnine*, avec un R^t de 1 0/0 des eaux mères de sulf. de spartéine. *Sarothamnine-chloroforme*, F, 127° (déc.), $\alpha_D = -38°,7$ (sol. $CHCl^3$, 4 0/0). Perd $CHCl^3$ dans le vide. Le résidu dissous dans $C^2H^6O$ b^t donne des crist. blancs de *sarothamnine-alcool-éthylique*, F. 90° environ (déc.), $\alpha_D = -25°,6$ (sol. $C^6H^6$ 4 0/0). L'alcaloïde crist. dans les 2 cas avec 1/2 mol. de solvant, et correspond à la formule $C^{15}H^{24}N^2$. On ne peut l'obtenir à l'état crist. Base non sat., monoacide à la phtaléine, isomère de la spartyrine, produit d'oxyd. ménagée de la spartéine. Ne préexiste peut-être pas dans genêt, elle semble résulter de la déc. d'un autre alcaloïde, probablem^t oxygéné. L'étude de ses sels aura lieu ultérieurement. R. FABRE.

**Sur un nouvel alcaloïde volatil du genêt à balai**; **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **167**, p. 163; 7.1918). — Après sép. des bases préc., le liq. résiduel, traité par excès de NaOH et éther, fournit un alcaloïde volatil et lévogyre, la *génistéine*. On l'obtient par dist. sous P. réd. de la sol. éthérée, sép. du monoiodhydrate par crist. fract., isolement de la base par NaOH et éther; crist. en hydrate à l'air humide. L'alcaloïde anh., prép. par déc. de celui-ci, F. 60°,5; $Eb_5 = 139°,5 - 140°,5$. $C^{16}H^{28}N^2$, absorbant facilement 1 $H^2O$. Son hydrate, $\alpha_D = -52°,3$ (sol. $C^2H^6O$, 4 0/0). Base, saturée et non méthylée à N, monoacide à la phtaléine, néanmoins biacide. *Picrate* $C^{16}H^{28}N^2 = 2C^6H^2(NO^2)^3OH$, crist. en feuilles de fougère (acétone) F. 215° (déc.). *Chloroplatinate* $C^{16}H^{28}N^2, 2HCl. PtCl^4 + 2,5H^2O$, prismes noircissant sans F. à 235°. *Chloraurate* $2(C^{16}H^{28}N^2, 2HCl)^3AuCl^3$, prismes jaunes, noircit à 165°, F. 188° en foisonnant. R. FABRE.

**Simplification à la technique des dosages gazométriques**; **A. RENAUD** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 104-106; 8.1918).

**Sur le dosage des nitrites**; **F. DIENERT** (*C. R.*, t. **167**, p. 366; 9.1918). — Technique basée sur la réaction : $NaNO^2 + 2HI = NaI + I + NO + H^2O$, qui, en l'absence de O de l'air, donne, par iodométrie, des résultats très précis. On titre ainsi facilement 3 mgr. de N nitreux à 2 0/0 près. R. FABRE.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

### Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1919.

*Présidence de* M. FAUCON, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 16 mai est lu et adopté.

MM. MASSOL et FAUCON exposent le parallélisme remarquable qu'ils ont observé entre le phénomène d'absorption des radiations ultra-violettes, qu'ils étudient depuis plusieurs années et le phénomène de biréfringence magnétique décrit par MM. Cotton et Mouton.

Les composés de la série aromatique (à noyau benzénique et naphtalénique), les composés cétoniques, les dérivés nitrés, le sulfure de carbone, les dérivés iodés du méthane qui présentent la biréfringence magnétique, sont précisément ceux qui exercent une action sélective sur les radiations ultra-violettes et donnent un spectre avec une ou plusieurs bandes d'absorption.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 54. — Etude de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque (1); par MM. Paul PASCAL et Eugène DECARRIÈRE.

(6.1.1919)

Nous avons effectué le bilan de l'oxydation du gaz ammoniac par l'air en faisant varier la forme du catalyseur, la température

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 249, déposé le 6 janvier 1919.

de la réaction, la durée de contact et la composition des mélanges gazeux soumis à la catalyse.

De l'air est chargé de gaz ammoniac par barbotage dans une solution aqueuse de ce gaz, puis desséché sur de la potasse caustique. Il est alors admis dans un tube de quartz contenant le catalyseur et chauffé extérieurement dans une grille à combustion; la température est donnée par un pyromètre dont le couple pénètre au centre du catalyseur. Les gaz produits par la catalyse passent ensuite dans une série de petits barbotteurs, à solution aqueuse de soude pour les premiers, d'acide sulfurique pour le dernier, et se rendent enfin dans un aspirateur à débit sensiblement constant. On absorbe ainsi tous les composés oxygénés de l'azote (la présence de $N^2O$ n'a pas été constatée) et le gaz ammoniac inaltéré.

Le dispositif et le mode opératoire, qui seront décrits ailleurs, permettent d'isoler, en régime permanent, les produits obtenus, en partant d'une quantité déterminée du mélange d'air et de gaz ammoniac; on rassemble ces produits et on y dose :

1° L'ensemble de l'azote à l'état de nitrate et de nitrite (ce dernier ayant été oxydé au préalable, pour éviter les pertes en présence d'ammoniaque).

2° L'ammoniaque qui a échappé à la catalyse.

Six séries d'expériences ont été faites en utilisant successivement comme catalyseurs :

1° Des feuilles de platine de $0^{mm},01$ d'épaisseur découpées en morceaux de $0^{cm},33$ sur 12 cm. puis froissées en petites boulettes de 7 mm. de diamètre moyen;

2° Un tampon bien régulier de fil de platine de $0^{mm},02$ de diamètre qui, pour un même poids possède la même surface que les feuilles précédentes;

3° Un catalyseur multitubulaire, formé d'une bande de « carton ondulé » en feuilles de platine de $0^{mm},01$ d'épaisseur, et 2 cm. de largeur enroulée sur elle-même en spirale;

4° Un tamis formé par la superposition de 3 toiles de platine ayant 400 mailles au centimètre carré et formées d'un fil de $0^{mm},05$ de diamètre;

5° Un tamis formé de 5 toiles analogues aux précédentes;

6° Une couche de grains de sulfate de magnésium anhydre platiné superficiellement de 2 mm. à $2^{mm},5$ de diamètre moyen, analogues à ceux qu'on emploie pour la synthèse de l'anhydride sulfurique par le procédé Grillo-Schroeder, et maintenus entre deux disques d'amiante perforés, dont le premier situé du côté de

l'arrivée des gaz avait été imbibé d'une bouillie du même sulfate platiné.

Les tableaux résumant les expériences donnent, pour chaque catalyseur et pour chaque vitesse de passage des gaz, la température *t*, le titre T en ammoniac (0/0 en volume dans le mélange gazeux) le rendement R en azote oxydé, et, quand il y a lieu, la proportion d'ammoniac non transformé; les graphiques correspondants ont été obtenus en portant en ordonnées les valeurs de *t*, en abscisses celles de T et en donnant aux courbes d'égal rendement leur allure la plus probable.

### 1° Série d'expériences.

*Catalyseur formé de boulettes de platine froissé.*

Poids de métal $3^{gr},9$; surface : 370 $m^2$.
Section du tube $2^{cm^2},25$.
Longueur du tampon de platine $2^{cm},4$.
Vitesse de passage du gaz : 2 V = 10 litres en 12 min. 30 sec.

*Mélanges d'air et d'ammoniac.*

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

Tableau I *a*.

| *t*. | T. | R. | *t*. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 418° | 8.76 | 70.7 | 535° | 8.18 | 88.0 |
| 413 | 7.88 | 71.6 | 720 | 10.85 | 88.3 |
| 420 | 7.35 | 73.5 | 761 | 5.62 | 89.0 |
| 515 | 6.57 | 80.3 | 735 | 8.10 | 91.0 |
| 625 | 5.55 | 80.9 | 767 | 6.38 | 91.4 |
| 861 | 8.94 | 84.1 | 630 | 9.06 | 91.7 |
| 840 | 8.14 | 85.7 | 735 | 9.24 | 92.3 |
| 525 | 9.10 | 85.8 | 672 | 6.97 | 93.2 |
| 830 | 7.70 | 85.9 | 735 | 7.43 | 93.8 |
| 525 | 7.43 | 86.0 | 777 | 8.68 | 94.0 |
| 825 | 7.99 | 86.5 | 640 | 7.43 | 97.5 |
| 648 | 6.57 | 87.8 | 630 | 8.12 | 99.7 |

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.
L'amorçage de la réaction se fait à 170°.

### B. — *Mélanges d'air appauvri ou enrichi en oxygène, et d'ammoniac.*

L'air A, a été remplacé dans les expériences suivantes par des coupages d'air avec de l'oxygène ou de l'azote, ayant les compositions suivantes :

$N_{2,5}$ air mélangé d'azote de façon à réduire le taux d'oxygène de 25 %
$N_2$ — — — — 20
$N_1$ — — — — 10
$O_1$ air mél. d'oxygène de façon à augmenter le taux d'oxygène de 20
$O_2$ — — — — 50

On a obtenu successivement les résultats suivants :

TABLEAU I *b* (Mélange oxydant $N_{2,5}$).

| *t.* | T. | R. | *t.* | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 525° | 7.19 | 79.5 | 677° | 6.95 | 87.1 |
| 516 | 8.68 | 81.9 | 682 | 7.73 | 87.7 |
| 656 | 5.86 | 82.6 | 714 | 10.00 | 87.8 |
| 598 | 7.68 | 82.9 | 690 | 7.56 | 88.7 |
| 761 | 7.48 | 84.6 | 698 | 8.92 | 90.2 |
| 761 | 5.91 | 85.5 | | | |

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

Dans les tableaux 1 *c* et 1 *d* sont relatées des expériences effectuées dans l'ordre où elles se suivent dans une même colonne de façon à éviter toute erreur systématique; ici encore pas d'ammoniac inaltéré.

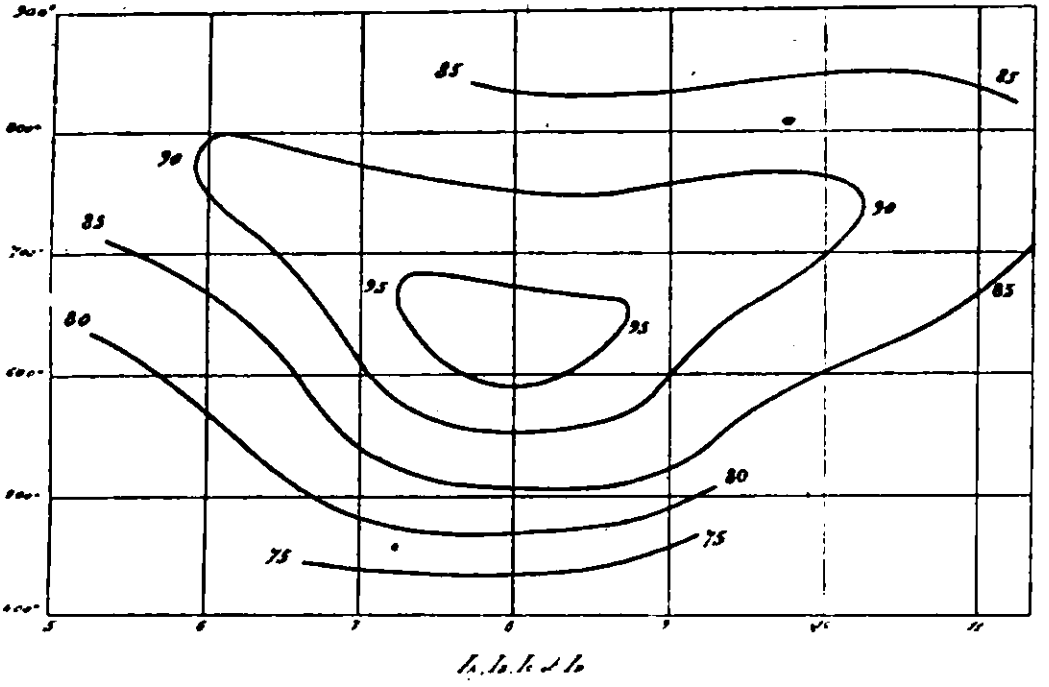
TABLEAU I *c*.

| Mélange oxydant. | *t.* | T. | R. |
|---|---|---|---|
| | | | Pour 100 |
| $N_1$ | 551° | 8.24 | 88.25 |
| A | 546 | 8.04 | 90.9 |
| $O_1$ | 555 | 8.73 | 88.6 |
| $N_1$ | 686 | 9.10 | 92.0 |
| A | 682 | 9.38 | 94.5 |
| $O_1$ | 686 | 9.41 | 96.4 |
| $N_1$ | 743 | 7.49 | 90.0 |
| A | 751 | 7.67 | 90.1 |
| $O_1$ | 730 | 7.49 | 92.1 |

TABLEAU I *d*.

| Mélange oxydant. | *t*. | T. | R. | *t*. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| $N_1$ | 704° | 10.11 | 88.3 | 710° | 8.18 | 89.7 |
| A | 702 | 10.13 | 88.4 | 742 | 8.58 | 90.5 |
| $O_1$ | 693 | 10.23 | 92.7 | 744 | 8.51 | 91.1 |
| $N_2$ | 698 | 10.18 | 86.0 | 743 | 8.54 | 89.0 |
| $O_2$ | 674 | 10.15 | 91.4 | 737 | 8.17 | 90.0 |

Dans la figure correspondante, certaines valeurs du rendement relatives aux expériences des tableaux I*c* et I*d* sont indiquées




par des chiffres surmontés ou soulignés de traits correspondants aux différents dosages d'oxygène, savoir :

Pour $N_2$ ..... Par $\overline{\overline{R}}$
— $N_1$ ..... — $\underline{R}$
— A ..... — R
— $O_1$ ..... — $\overline{R}$
— $O_2$ ..... — $\overline{\overline{R}}$

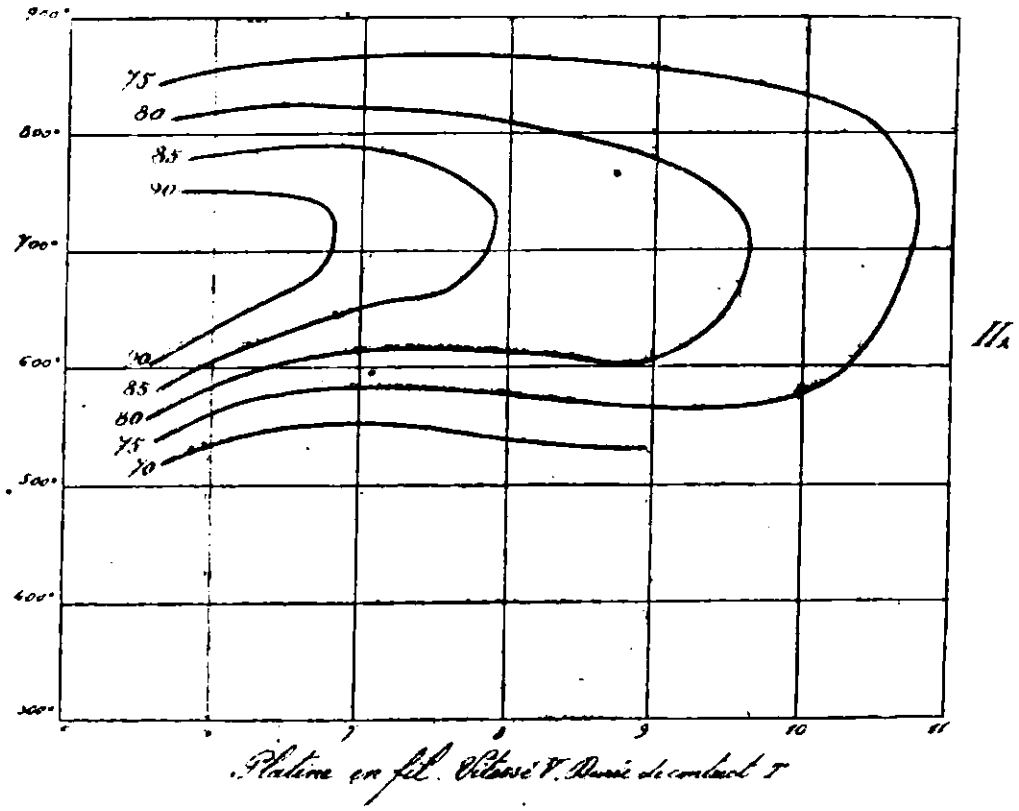
2° SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Catalyseur formé d'un tampon de fil fin de platine de $0^{mm},02$ ; même tube que précédemment.

On a d'abord employé 5 gr. de fil de platine occupant dans le tube une longueur de 7cm,8 et fait varier la vitesse de passage des gaz entre les valeurs V et 2V (voir plus haut), les rendements observés ont pris les valeurs suivantes :

TABLEAU II *a* (Vitesse de passage V).

| t. | T. | R. | t. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 320° | 5.61 | 3.9 | 320° | 8.41 | 4.8 |
| 420 | 5.63 | 34.7 | 420 | 8.05 | 39.8 |
| 525 | 5.63 | 71.0 | 525 | 8.05 | 69.1 |
| 630 | 5.82 | 92.0 | 630 | 8.35 | 82.5 |
| 735 | 5.87 | 100.0 | 735 | 8.35 | 82.0 |
| 835 | 5.67 | 77.5 | 835 | 8.38 | 77.0 |
| 320 | 6.60 | 13.1 | 320 | 9.04 | 5.1 |
| 420 | 6.60 | 37.0 | 420 | 9.86 | 30.1 |
| 525 | 6.60 | 61.3 | 520 | 9.86 | 56.5 |
| 630 | 6.60 | 83.2 | 630 | 10.00 | 77.7 |
| 735 | 6.60 | 90.8 | 735 | 9.94 | 79.6 |
| 835 | 6.67 | 79.3 | 835 | 9.79 | 75.8 |




Platine en fil. Vitesse V. Durée de contact T

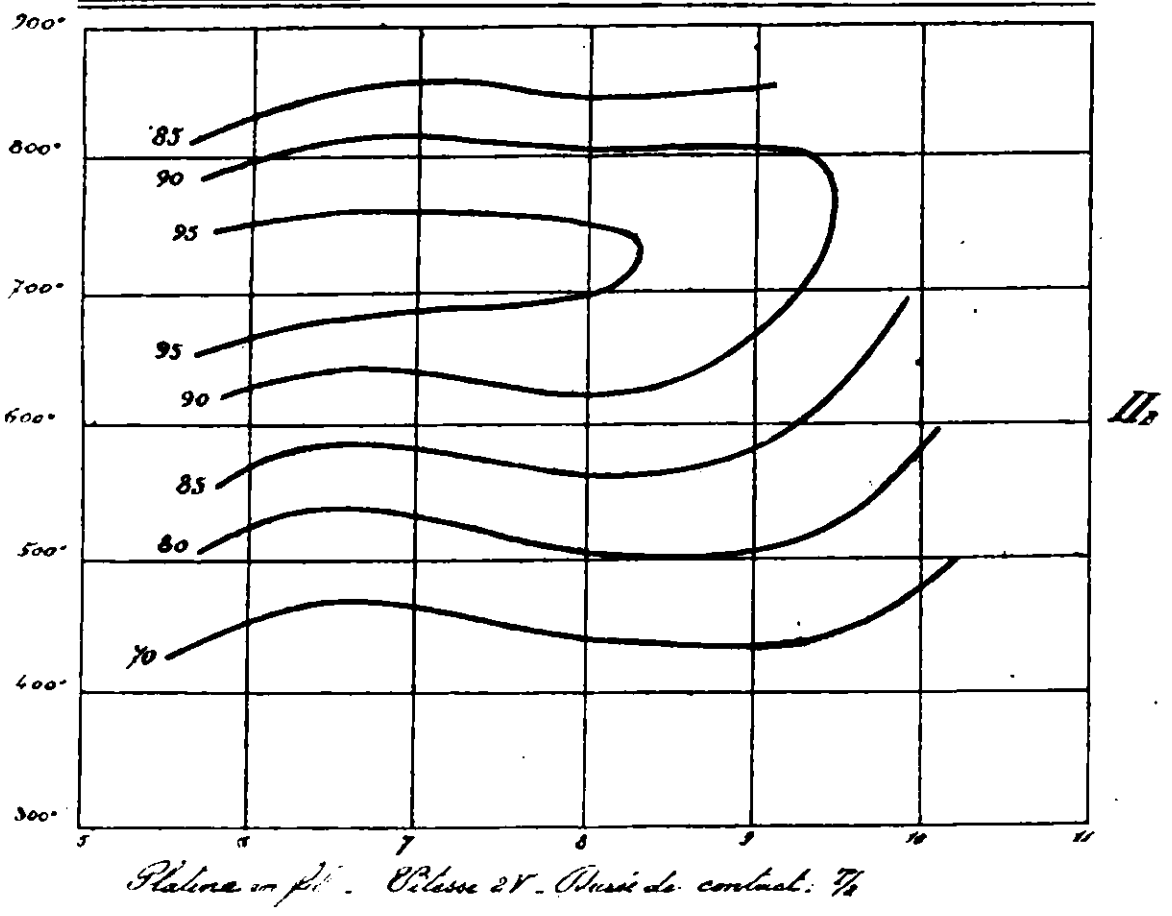
La réaction s'amorce à 240°.

Le passage de gaz ammoniac inaltéré n'a été constaté que dans les expériences faites à 320°; on a trouvé à cette température :

54.2 0/0 d'$NH^3$ pour le titre 5.61
63.1 — — 8.41
59.1 — — 9.04

TABLEAU H *b* (Vitesse de passage 2 V).

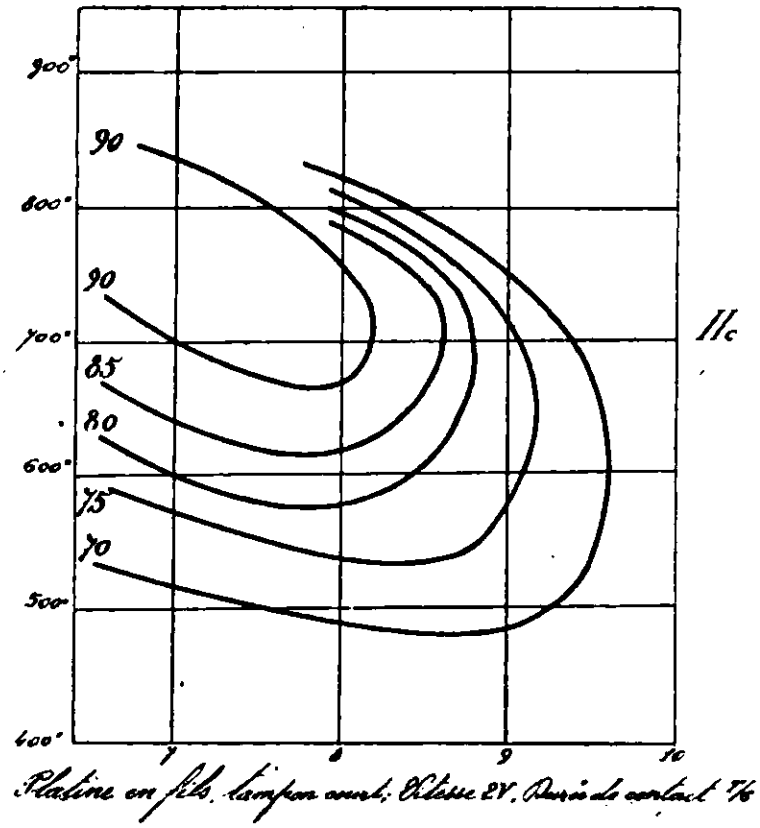
| *t.* | T. | R. | *t.* | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 315° | 5.59 | 41.1 | 320° | 8.15 | 39.6 |
| 420 | 5 59 | 68.3 | 420 | 8.15 | 65.5 |
| 530 | 5.69 | 82.9 | 530 | 7.70 | 81.4 |
| 635 | 5.69 | 94.0 | 630 | 8.15 | 91.7 |
| 735 | 5.69 | 97.8 | 735 | 8.13 | 96.0 |
| 830 | 5.76 | 83.8 | 835 | 8.17 | 86.4 |
| 325 | 6.25 | 36.1 | 315 | 9.63 | 41.3 |
| 420 | 6.25 | 62.5 | 420 | 9.63 | 65.6 |
| 525 | 6.25 | 78.4 | 525 | 9.63 | 78.9 |
| 630 | 6.25 | 87.1 | 630 | 9.63 | 84.9 |
| 735 | 6.25 | 96.7 | 735 | 9.63 | 89.8 |
| 830 | 6.60 | 89.4 | 824 | 9.52 | 89.3 |



La diminution de la durée de contact améliorant, en général, le rendement, en a réduit le tampon de fil de platine au tiers de sa longueur initiale, sans modifier le tassage, c'est-à-dire opéré avec 1gr,66 le platine occupant une longueur de 2cm,6; on a opéré en même temps à des vitesses plus élevées, et obtenu les résultats suivants :

TABLEAU IIc (Vitesse 2V).

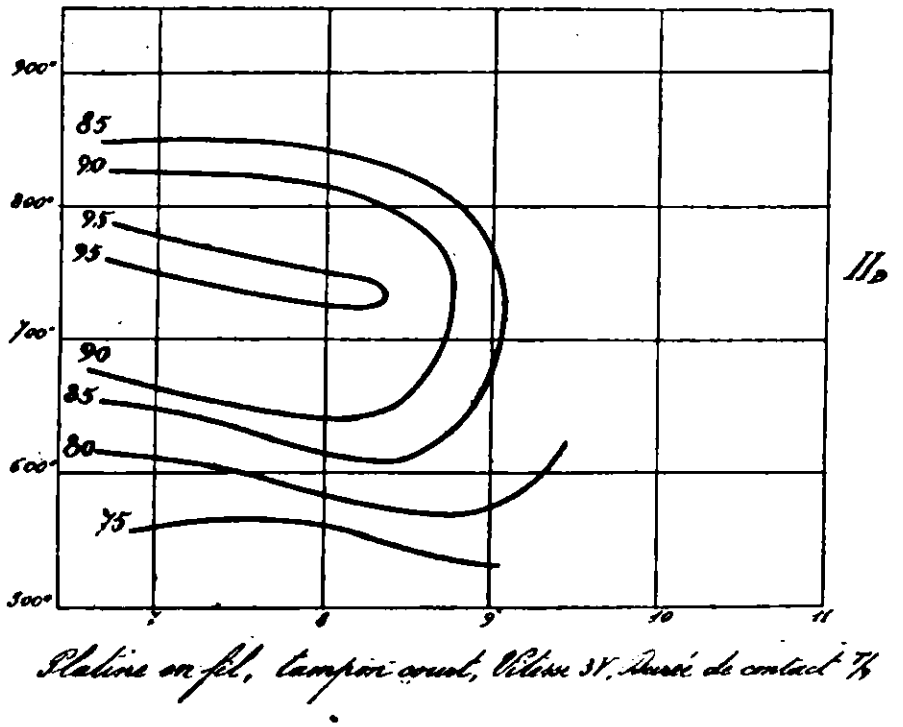
| t. | T. | R. | t. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 430° | 6.97 | 55.2 | 630° | 8.14 | 85.5 |
| 535 | 6.83 | 72.8 | 725 | 8.15 | 91.3 |
| 630 | 6.83 | 83.3 | 845 | 8.10 | 64.3 |
| 735 | 6.78 | 92.9 | 430 | 8.90 | 47.7 |
| 840 | 6,79 | 92.4 | 535 | 8.90 | 75.4 |
| 450 | 8.11 | 62.7 | 735 | 8.50 | 86.5 |
| 535 | 8.10 | 73.9 | 835 | 8.50 | 60.8 |




Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

TABLEAU II *d* (Vitesse 3V).

| *t.* | T. | R. | *t.* | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 445° | 7.16 | 51.1 | 735° | 8.37 | 95.0 |
| 525 | 7.16 | 61.8 | 815 | 7.91 | 91.1 |
| 640 | 7.21 | 84.4 | 810 | 7.53 | 88.4 |
| 735 | 6.71 | 93.9 | 903 | 8.12 | 9.5 |
| 790 | 6.69 | 94.7 | 132 | 8.90 | 53.5 |
| 835 | 6.71 | 88.8 | 525 | 8.90 | 89.2 |
| 898 | 6.71 | 18.5 | 630 | 9.10 | 83.3 |
| 420 | 7.98 | 37.2 | 735 | 8.90 | 87.0 |
| 525 | 8.12 | 56.4 | 820 | 9.13 | 67.5 |
| 630 | 7.88 | 87.0 | 924 | 9.13 | 7.0 |
| 650 | 7.56 | 90.0 | | | |

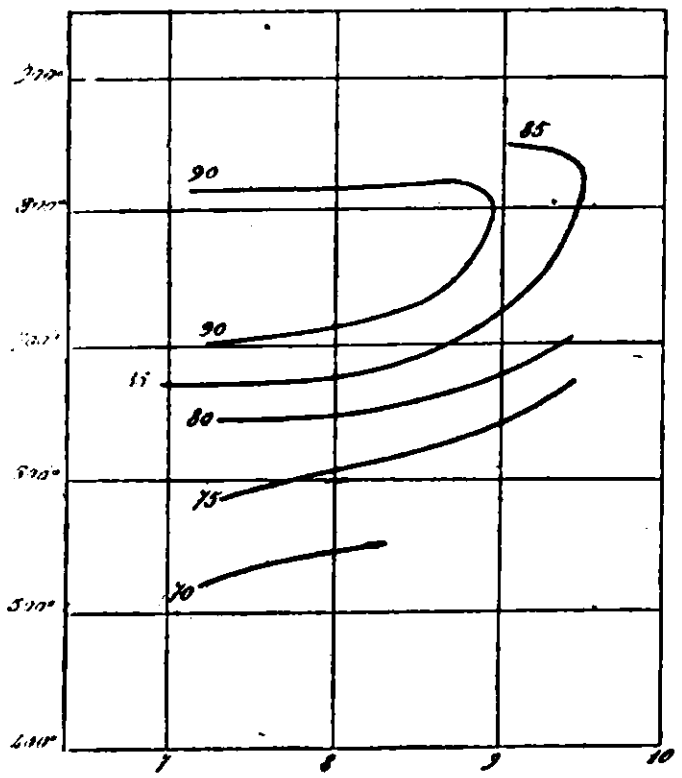



Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

Enfin, le tampon court a été tassé très régulièrement de façon à ne plus occuper qu'une longueur de 1cm,5 dans le tube. Dans ces conditions, il est toujours passé une petite quantité d'ammoniac inaltéré, sur laquelle nous reviendrons plus tard; les résultats des expériences sont résumés dans le tableau II*e*.

TABLEAU II c (Vitesse 2 V).

| t. | T. | R. | $NH^3$ inaltéré. | t. | T. | R. | $NH^3$ inaltéré. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | Pour 100 | | | Pour 100 | Pour 100 |
| 532° | 7.06 | 71.8 | | 735° | 8.38 | 92.2 | 1.1 |
| 637 | 7.30 | 79.0 | 0.1 | 835 | 8.18 | 78.3 | env. |
| 715 | 7.31 | 92.5 | env. | 908 | 7.69 | 11.1 | 0.4 |
| 820 | 7.40 | 90.2 | | 525 | 9.07 | 41.1 | |
| 885 | 6.94 | 13.5 | 0.5 | 620 | 8.71 | 71.8 | 1.3 |
| 525 | 7.95 | 52.5 | 1.1 | 735 | 8.89 | 86.8 | |
| 530 | 8.26 | 59.6 | env. | 830 | 9.21 | 88.0 | |
| 610 | 8.10 | 78.4 | | 925 | 9.23 | 16.6 | 0.7 |




Platine en fil tassé. Vitesse 2 V. Durée de contact 7/10

$II_E$

3° SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

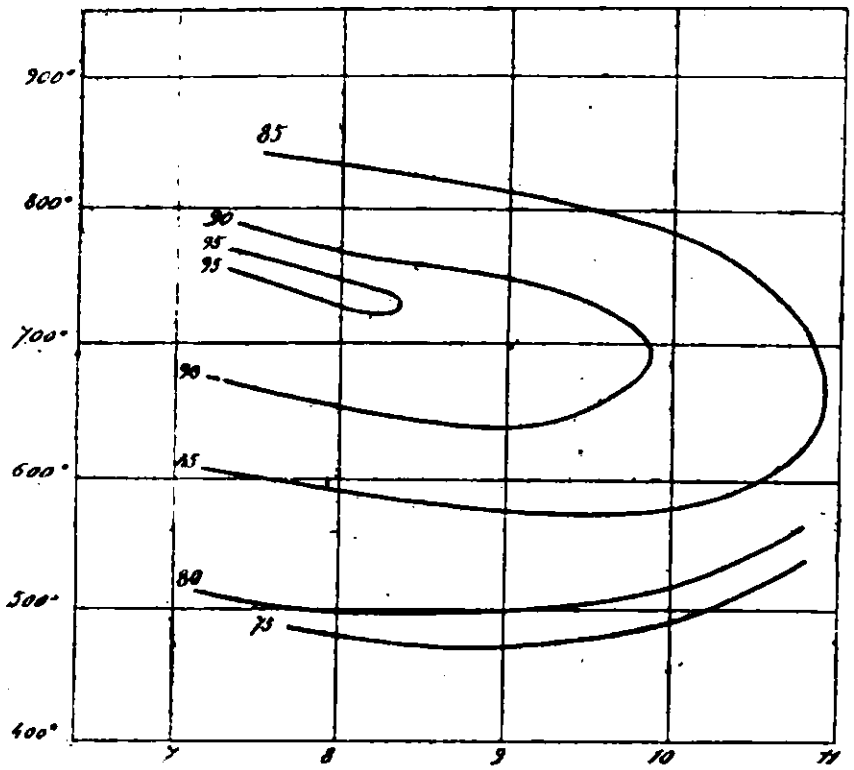
*Catalyseur multitubulaire en lames plissées de 0mm,01 d'épaisseur.*

Hauteur du catalyseur : 2 cm. : poids au cm² : 1gr,5 environ; surface totale 380 cm².

On observe les rendements suivants :

TABLEAU III (Vitesse 2 V).

| t. | T. | R. | $NH^3$ inaltéré. | t. | T. | R. | $NH^3$ inaltéré. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | Pour 100 | | | Pour 100 | Pour 100 |
| 517° | 7.24 | 81.5 | 0.3 | 825° | 7.84 | 87.3 | 0 |
| 630 | 6.97 | 87.0 | 0 | 925 | 8.44 | 4.4 | 0 |
| 625 | 7.43 | 87.5 | 0 | 517 | 10.70 | 73.3 | » |
| 738 | 7.55 | 92.5 | 0 | 640 | 10.81 | 85.5 | 3.2 |
| 735 | 6.98 | 93.6 | 0 | 632 | 9.57 | 88.8 | 2.8 |
| 870 | 7.51 | 15.4 | 0 | 740 | 8.88 | 91.5 | 0.7 |
| 410 | 7.88 | 42.6 | 1.1 | 752 | 9.22 | 88.7 | 0.2 |
| 517 | 8.17 | 82.2 | 0.6 | 810 | 8.85 | 85.6 | 0.2 |
| 630 | 8.02 | 87.8 | 0 | 925 | 8.62 | 6.5 | 0 |
| 735 | 8.24 | 95.7 | 0 | 935 | 8.61 | 5.2 | 0 |
| 718 | 7.62 | 96.3 | 0 | | | | |




Catalyseur industriel. Vitesse 2V. Durée de contact 7s.

III

### 4° Série d'expériences.

Catalyseur formé par l'accolement de 3 toiles de fils fins de platine de $0^{mm},05$ de diamètre, ayant 400 mailles en $cm^2$, tendues transversalement dans le tube catalyseur; épaisseur de l'empilement : 1 mm. environ. Section du tube identique à la précédente.

Tableau IV (Vitesse 2 V).

| t. | T. | R. | t. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 850° | 8.00 | 23.5 | 747° | 7.72 | 82.8 |
| 842 | 9.07 | 58.9 | 795 | 8.80 | 83.0 |
| 530 | 8.00 | 67.6 | 688 | 9.68 | 83.7 |
| 810 | 7.18 | 71.7 | 700 | 9.67 | 84.4 |
| 590 | 7.46 | 73.2 | 721 | 10.58 | 84.7 |
| 798 | 7.74 | 75.8 | 635 | 9.03 | 84.8 |
| 615 | 9.87 | 76.9 | 635 | 7.93 | 85.0 |
| 815 | 9.18 | 77.3 | 745 | 10.49 | 85.1 |
| 815 | 10.44 | 78.1 | 620 | 8.59 | 85.4 |
| 802 | 9.89 | 78.7 | 700 | 8.80 | 85.9 |
| 655 | 6.78 | 79.0 | 713 | 6.39 | 86.0 |
| 752 | 6.29 | 79.5 | 722 | 6.96 | 86.2 |
| 768 | 7.10 | 79.1 | 700 | 8.69 | 86.3 |
| 785 | 7.93 | 80.6 | 757 | 8.96 | 87.0 |
| 775 | 10.57 | 80.7 | 730 | 7.88 | 87.5 |
| 590 | 9.15 | 81.4 | 719 | 8.34 | 87.8 |
| 691 | 10.42 | 82.8 | | | |

La réaction s'amorce au-dessus de 240°.
Pas d'ammoniac inaltéré.

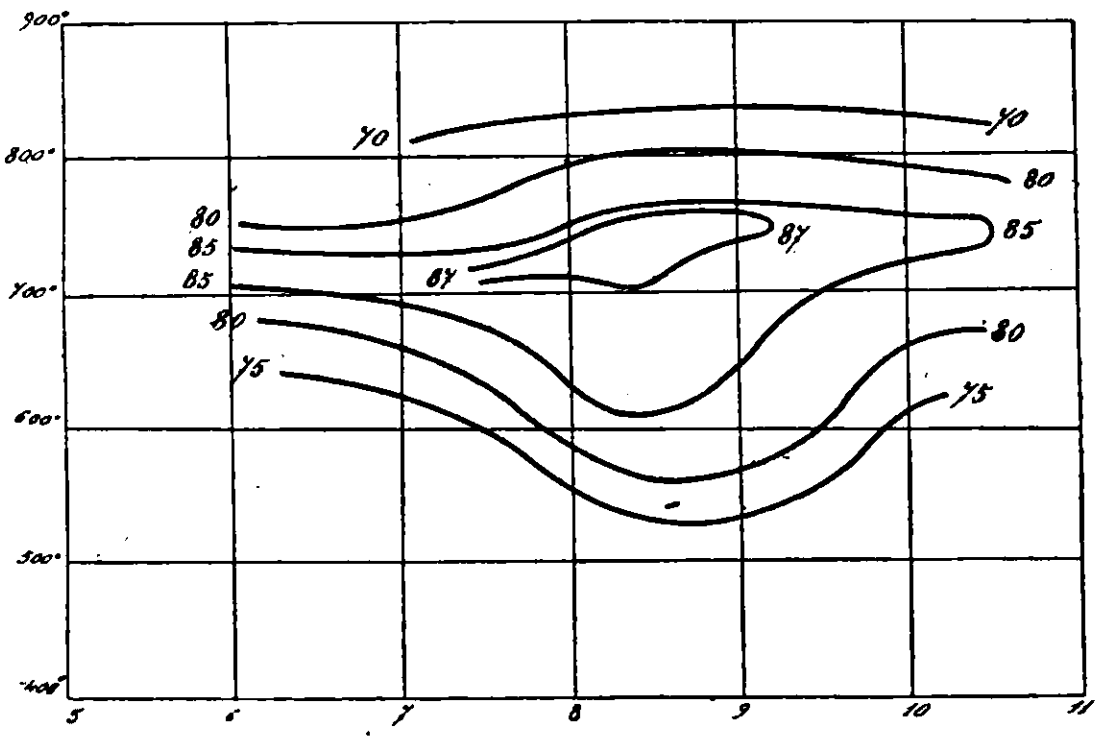
### 5° Série d'expériences.

Catalyseur formé par 5 épaisseurs des toiles de platine précédentes.

TABLEAU V.

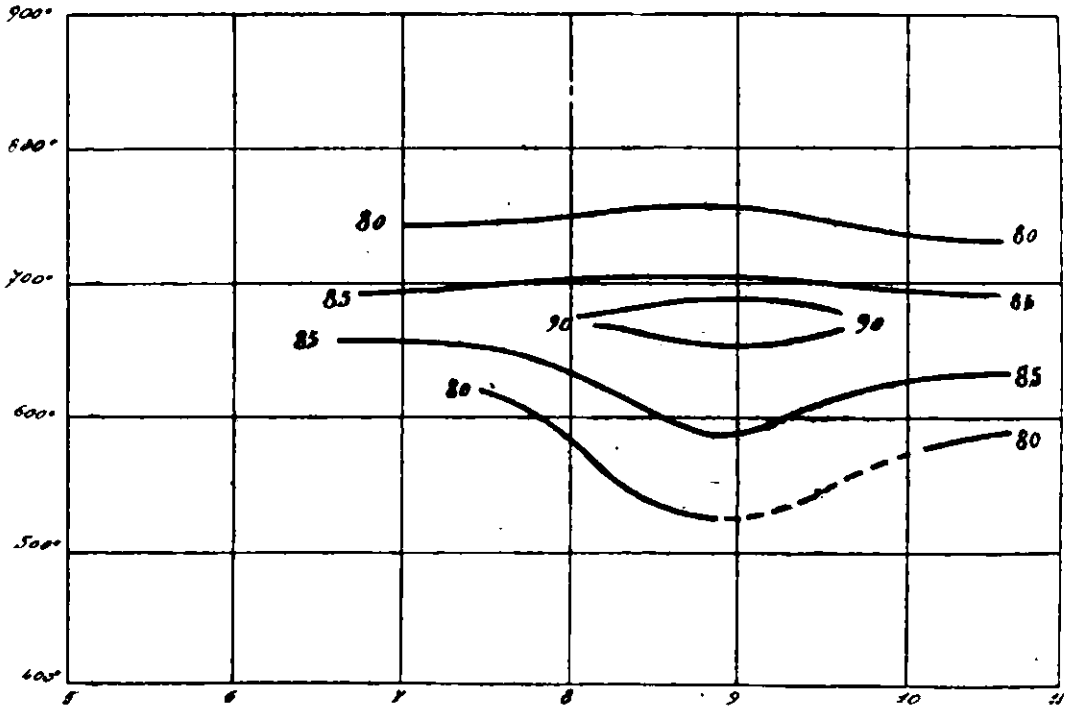
| t. | T. | R. | t. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 718° | 9.36 | 83.7 | 641° | 7.53 | 84.3 |
| 710 | 8.61 | 84.3 | 621 | 7.78 | 83.0 |
| 677 | 7.15 | 87.1 | 631 | 8.71 | 85.8 |
| 715 | 7.74 | 84.7 | 586 | 8.21 | 82.7 |
| 739 | 8.06 | 82.6 | 665 | 10.15 | 89.2 |
| 741 | 8.71 | 82.7 | 587 | 8.60 | 84.9 |
| 784 | 7.05 | 33.5 | 700 | 10.44 | 81.7 |
| 755 | 7.05 | 77.2 | 605 | 10.25 | 82.4 |
| 676 | 7.92 | 89.8 | 710 | 9.68 | 81.0 |
| 766 | 8.57 | 90.9 | 617 | 9.47 | 85.2 |
| 676 | 8.99 | 93.8 | 770 | 6.52 | 86.3 |

Les résultats de ces deux séries sont résumés dans les figures IV et V.




IV

Cours latéral de Platine accolées (fils fins). Vitesse 3V




V

Cinq toiles de Platine accolées (0,05 fils). — Vitesse 2 V

6° Série d'expériences.

*Catalyseur formé de mousse de platine sur support soluble.*

Section du tube : 2cm²,25.

Poids de la masse de contact : 7 gr.

Longueur occupée par les grains : 5 cm.

Tableau VI *a* (Vitesse 2 V).

| *t.* | T. | R. | *t.* | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 825° | 9.08 | 70.9 | 771° | 10.16 | 70.2 |
| 757 | 8.88 | 74.2 | 742 | 10.14 | 68.7 |
| 780 | 7.00 | 74.4 | 815 | 6.76 | 73.5 |
| 606 | 5.89 | 57.1 | 718 | 6.63 | 73.0 |
| 624 | 8.15 | 58.2 | 813 | 9.13 | 73.2 |
| 704 | 7.84 | 70.8 | 814 | 5.08 | 80.0 |
| 541 | 8.06 | 42.6 | 801 | 5.47 | 76.6 |
| 782 | 6.75 | 74.5 | 784 | 5.68 | 78.6 |
| 676 | 9.40 | 66.5 | 824 | 8.45 | 70.4 |
| 603 | 9.41 | 54.9 | 800 | 10.34 | 71.3 |
| 811 | 10.07 | 70.0 | 800 | 10.76 | 69.1 |

Il ne passe pas d'ammoniac inaltéré.

Pour voir si la durée de contact était la cause de la dépréciation du rendement on a réduit à $2^{gr},5$ la masse du catalyseur et obtenu les chiffres suivants :

TABLEAU VI *b*.

| $t_0$ | T. | R. | $t$. | T. | R. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Pour 100 | | | Pour 100 |
| 872° | 9.43 | 66.8 | 680° | 7.70 | 66.4 |
| 805 | 9.35 | 71.8 | 613 | 7.42 | 56.6 |
| 673 | 9.45 | 64.9 | 730 | 8.31 | 72.1 |
| 778 | 7.63 | 74.4 | | | |

Les points figuratifs se placent exactement sur le graphique VI*a*, *b* obtenu en utilisant les chiffres du tableau précédent.

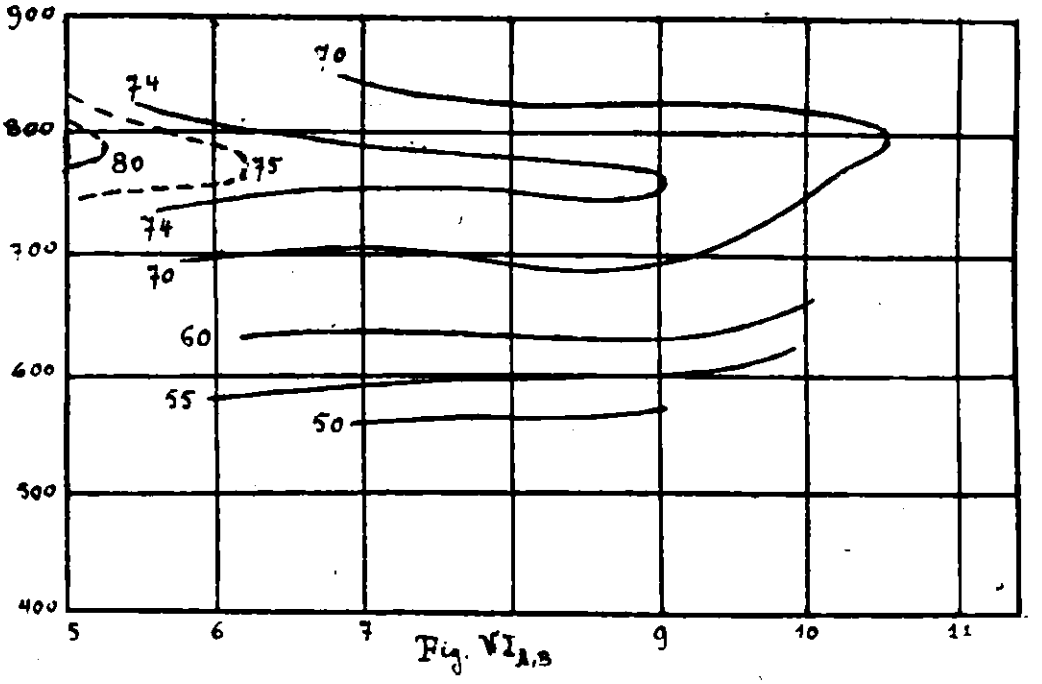



Fig. VI1,3

L'abaissement du rendement est donc une propriété spécifique de la forme actuelle du catalyseur.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

I. — Le mélange gazeux ne réagit avec une vitesse appréciable qu'au-dessus d'une certaine température $t_0$ qui dépend de la forme

donnée au platine, mais non du titre et de la durée de contact. On a trouvé les valeurs suivantes de $t_0$ :

| | |
|---|---|
| Lames ondulées..... | $t = 145°$ |
| Lames froissées..... | $t = 170$ |
| Toile de fil de $0^{mm},05$ ..... | $t = 240$ |
| Tampon de fil fin de $0^{mm},02$..... | $T = 240$ |

On remarquera que la température d'amorçage croît en même temps que la courbure de la surface du catalyseur.

II. — Aux vitesses de passage expérimentées, il existe pour la température et le titre en ammoniac un intervalle dans lequel le rendement d'oxydation atteint des valeurs maxima. Ce rendement baisse régulièrement quand on s'écarte de cette zône. Au-dessus de 900° il est insignifiant; il augmente quand la courbure du catalyseur diminue, ainsi que nous le détaillerons à la fin.

III. — Au moins dans le cas du catalyseur constitué par des boulettes de feuilles de platine froissées l'enrichissement de l'air en oxygène améliore légèrement le rendement.

En employant d'abord de l'air enrichi d'azote (tableau I*b*) puis en opérant dans des conditions, tout à fait comparables (expériences effectuées sans interruption dans la chauffe), avec trois mélanges (tableau I*c*) ou avec cinq mélanges oxydants (tableau I*d*) on a pu mettre en évidence l'existence d'une proportion optima d'oxygène, qui doit être voisine de 25 0/0 environ.

IV. — L'ammoniac non transformé en oxydes de l'azote est, dans presque tous les cas, intégralement perdu sous forme d'azote; trois cas ont fait exception :

1° Celui peu intéressant au point de vue pratique, des températures voisines de 320°, lorsque la vitesse de passage étant faible, la température du catalyseur est entretenue principalement par la source de chaleur extérieure, la proportion d'$NH^3$ inaltéré peut dépasser 60 0/0 (tableau II*a*).

2° Celui du catalyseur alvéolaire industriel qui laisse passer des quantités d'ammoniac, croissant avec le titre du mélange initial et augmentant aux basses températures, pour devenir nulles dans la zône de rendement optimum.

3° Celui du catalyseur en fils fins très tassés (tableau II*e*); il passe alors une faible quantité d'ammoniac inaltéré à peu près proportionnelle au titre et indépendante de la température. Il est vraisemblable qu'en raison de la diminution de perméabilité du tampon de platine, une portion notable du mélahge gazeux passait par des voies de plus facile cheminement avec une vitesse bien supérieure à la vitesse moyenne.

## Conclusions particulières.

### I. — *Catalyseur en boules de platine froissé.*

Cette forme de catalyseur a fourni, pour le titre optimum 8, des rendements ne baissant pas au-desssous de 95 0/0, dans un intervalle de température de près de 100°; elle présente donc un avantage marqué sur les autres formes de catalyseurs étudiées. De plus le milieu de cet intervalle, c'est-à-dire l'optimum de température, est situé à 650°, soit 100° au-dessous de l'optimum relatif aux autres formes de catalyseur. Le rendement qui, dans tous les cas, tombe à zéro vers 900°, baisse donc ici beaucoup moins vite quand la température s'élève accidentellement au-dessus de sa valeur de régime. Enfin, l'examen sur les différents graphiques, des points les plus à droite des courbes de rendement 90 montre de suite que c'est aussi pour cette forme de catalyseur que l'accroissement de titre à l'effet le moins nuisible.

### II. — *Catalyseur en forme de tampon de fils fins.*

L'examen des réseaux de courbes correspondant à diverses valeurs de la vitesse de passage montre que pour des durées de contact décroissantes (variant comme les nombre 1, 1/2, 1/6, 1/9 et 1/12 la durée de contact maxima étant de $2^{sec},6$) le rendement s'élève en général et se trouve de moins en moins affecté par l'élévation du titre et même de la température.

### III. — *Catalyseur alvéolaire.*

Donnant mêmes rendements que les fils fins, il leur est cependant préférable pour les forts titres et en raison de la moindre résistance qu'il offre au passage des gaz. Il conserve cet avantage quand on le compare aux boulettes de platine froissé, mais procure un rendement moindre et laisse filer des quantités sensibles d'ammoniaque aux faibles débits.

### IV. — *Catalyseur formé de toiles de platine.*

Trois toiles suffisent pour qu'on ne trouve plus d'ammoniac dans les gaz de la combustion, mais les rendements optima sont

inférieurs à ceux des autres dispositifs; on ne les atteint qu'avec un surdosage en ammoniac.

L'adjonction de deux autres toiles permet de remonter le rendement de 87 à 94 0/0 environ, tandis que le taux optimum d'ammoniac passe de 8,5 à 9 0/0; en même temps la température optima s'abaisse et l'influence défavorable d'une surchauffe s'accentue notablement.

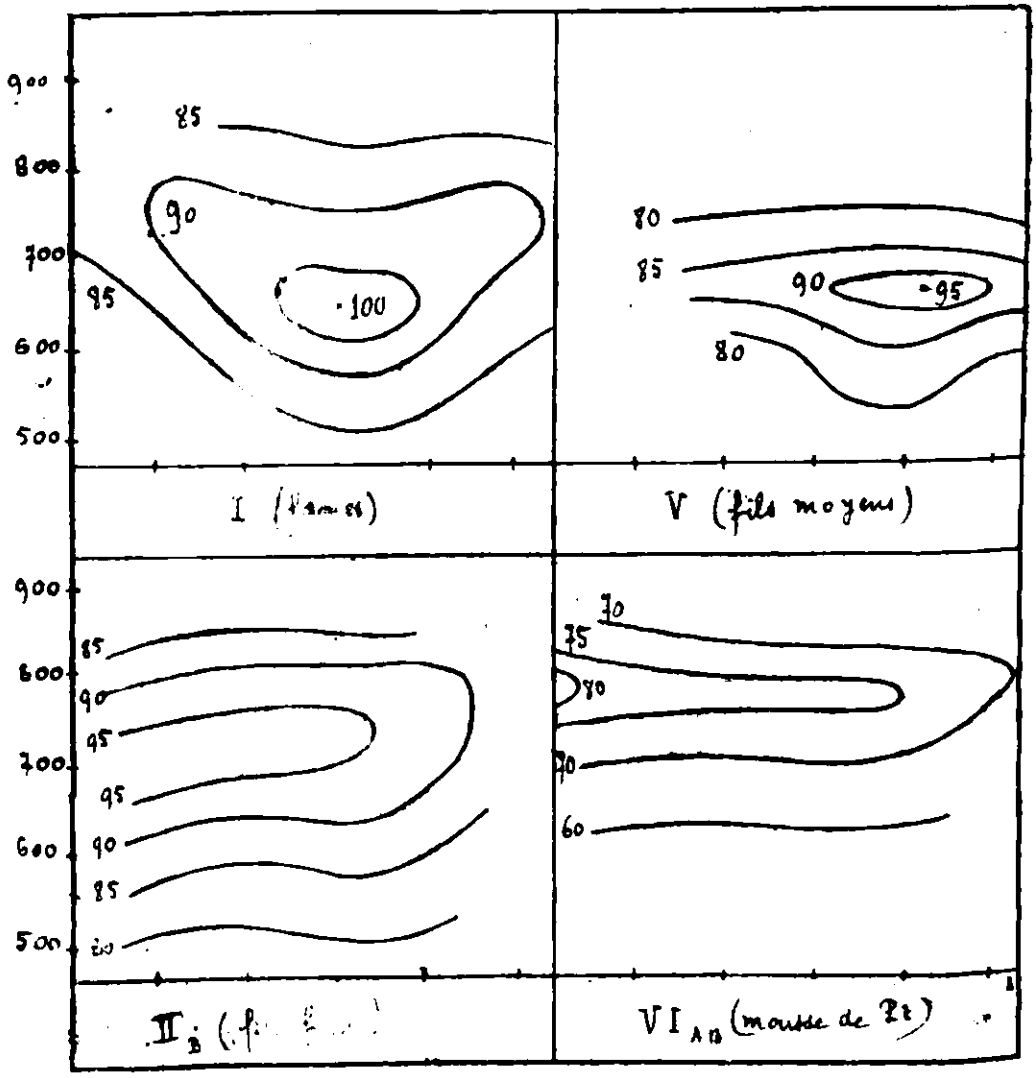



Fig. 7.

D'une façon générale, par conséquent, l'emploi de platine en fils fins c'est-à-dire à surface de forte courbure, ne parait pas avantageux toutes choses égales d'ailleurs; il semble que le relèvement du rendement constaté quand on passe de 3 à 5 toiles soit dû à ce qu'une plus grande épaisseur de catalyseur permet d'opérer à une plus basse température.

### V. — *Catalyseur formé de mousse de platine d'un support soluble.*

Comme dans le cas des fils fins le rendement de cette forme de catalyseur est très peu sensible aux variations du titre en ammoniaque et même de la température.

Toutes choses égales d'ailleurs, cette forme de platine est beaucoup moins avantageuse que tout autre type de catalyseur.

Le résultat le plus net de cette première série d'essais consiste dans la mise en évidence, non seulement du rôle de la température et de la concentration des gaz en ammoniac, mais encore de la courbure de la surface du catalyseur. Malgré la difficulté qu'il peut y avoir à comparer des expériences effectuées dans des conditions très différentes, on se rend compte très facilement de cette influence en examinant successivement les graphiques, I, V, II*b* et VI*ab*, correspondant à des formes de platine de courbure progressivement croissante et que nous représentons ici en réduction (fig. 7).

La température optima monte régulièrement de 650° à 775° environ, au fur et à mesure que la courbure augmente; en même temps le rendement maximum baisse assez régulièrement de 100 0/0 à 75 ou 80 0/0 enfin, les courbes d'égal rendement s'ouvrent peu à peu, surtout du côté des bas titres en ammoniac, devenus relativement plus tolérants et sur lesquels se déplace peu à peu la zone de rendement maximum. Si on néglige ce dernier point peu apparent, il semble que la température devienne le facteur principal du phénomène, quand la courbure du catalyseur augmente.

(Faculté des sciences de Lille, 1919).

## N° 55. — Sur les dolomies bathoniennes de Mouréze (Hérault); par MM. FAUCON et ANINAT (1re note).

(3.6.1919)

Les dolomies jurassiques constituant le *cirque de Mouréze* ont un aspect ruiniforme très pittoresque, elles forment un banc de direction nord-nord-est, sud-sud-ouest enclavé en partie par le permien Lodèvois, les basaltes de l'Escandolgue et les terrains primaires de Cabrières.

Ces dolomies ne paraissent pas fossilifères; du moins, jusqu'ici,

les recherches de fossiles ont été vaines, ce sont les roches encaissantes qui permettent de faire remonter leur formation à l'étage bathonien. Elles se rangent, par leur aspect, parmi les dolomies saccharoïdes. La roche est fragile s'effrite à sable. La cassure grenue, jaunâtre offre par endroit des points brillants de calcite. La poussière a l'aspect jaune ferreux.

Les échantillons minéraux ont été prélevés suivant une ligne nord-sud traversant le cirque et partant de la crête de Saint-Jean-d'Aureilhan pour aboutir à la route de Clermont-l'Hérault.

Nous avons étudié quelques échantillons prélevés à différentes hauteurs d'un rocher ruiniforme (Le Sphinx) situé au centre du cirque. Enfin, nous avons analysé quelques échantillons prélevés sur la crête de Saint-Jean-d'Aureilhan. Cette crête, entièrement enclavée dans les roches dolomitiques s'est montrée constituée par des calcaires appartenant au jurassique supérieur.

L'analyse chimique nous a donné les résultats moyens suivants :

| Échantillons | 1 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densité 15° | 2,823 | 2,852 | 2,891 | 2,884 | 2,873 | 2,781 |
| Humidité (110°) | 0.18 | 0.10 | 0.05 | 0.12 | 0.06 | 0.20 |
| Silice insolubilisée | 1.06 | 0.56 | 0.26 | 1.20 | 0.34 | 0.66 |
| $Fe^2O^3, Al^2O^3$ | 0.74 | 0.46 | 0.10 | 0.40 | 1.75 | 5.06 |
| CaO | 29.95 | 30.76 | 32.67 | 29.13 | 29.95 | 31.73 |
| MgO | 20.72 | 20.54 | 19.45 | 21.62 | 20.90 | 0.60 |
| $CO^2$ | 46.42 | 46.85 | 47.18 | 47.05 | 46.61 | 41.30 |
| Chlorures | traces | traces | traces | traces | traces | » |
| Sulfates | néant | néant | néant | néant | néant | » |
| Pour 100 | 99.07 | 99.27 | 99.71 | 99.52 | 99.61 | 99.55 |
| Rapport $\frac{CaO}{MgO}$ | $\frac{2.89}{2}$ | $\frac{2.99}{2}$ | $\frac{3.35}{2}$ | $\frac{2.69}{2}$ | $\frac{2.86}{2}$ | » |

La teneur en silice, en alumine et en oxyde de fer est minime. La proportion de chaux et de magnésie est voisine de celle qui correspond à la composition du carbonate double théorique de calcium et de magnésium ($CaO = 30.5$; $MgO = 21.7$ ; $CO^2 = 47.8$).

L'échantillon n° 10 provient de la crête de St-Jean-d'Aureilhan, c'est un calcaire ordinaire renfermant de très faible quantité de magnésium. Ces dolomies renferment des traces de chlorures; les sulfates sont complètement absents.

Les densités ont été déterminées sur les échantillons réduits en poudre ; nous nous sommes servis do la méthode du flacon en employant comme liquide intermédiaire le tétrachlorure de car-

bone. On évite ainsi les différences dûes à la présence des bulles d'air adhérentes au produit pulvérulent (1).

L'étude en plaques minces des différents échantillons faite en lumière ordinaire et en lumière polarisée montre que ces roches n'ont pas une structure homogène. Elles sont constituées par un assemblage de cristaux différemment orientés où l'on différencie les cristaux de calcite des cristaux de dolomite. Les dimensions de ces cristaux varient de 0,04 à $0^{mm},10$. En général les préparations décèlent la formation miarolithique de la roche avec dépôt ultérieur de fins cristaux de calcite dont les dimensions varient de 0,0015 à $0^{mm},003$. Ceux-ci tapissent les espaces intercristallins formant de véritables géodes disposées en chapelet. Cette constitution permet d'expliquer l'aspect déchiqueté des rochers dolomitiques de Mourèze. Sous l'influence du vent et de la pluie la partie extérieure de la roche est arrachée suivant les lignes de plus faible résistance marquées par le chapelet de géodes. Les amas de cristaux restant forment avec leurs lignes brisées, anguleuses, les profils pittoresques si caractéristiques.

*Conclusions.* — Les dolomies bathoniennes saccharoïdes de Mourèze ne sont pas des roches homogènes. Elles sont constituées par un assemblage irrégulier, vacuolaire, de cristaux de calcite et de dolomite contenant une faible quantité d'autres éléments chimiques. Cependant leur composition moyenne se rapproche d'une façon remarquable de celle du carbonate double de calcium et de magnésium théorique. Elles ne se montrent pas fossilifères et leur formation bathonienne est fixée par la présence, au-dessus de ces dolomies, des calcaires à *Ammonite Biplex* et de l'Oxfordien non dolomitique (2).

## N° 56. — Sur les dolomies compactes de Saint-Barthélémy (Hérault) ; par MM. FAUCON et ANINAT (2e note).

(3.6.1919)

Les dolomies compactes de Saint-Barthélémy se trouvent à l'extrémité orientale du banc jurassique de Mourèze, dans une dépression en forme de cirque située entre les Bories, sur la route de Clermont à Lodève, et les basaltes de Lacoste.

Ces dépôts ne paraissent pas fossilifères mais la nature des formations limitrophes, notamment le contact immédiat des dolo-

(1) Le Chatelier et F. Bogitch, *C. R.*, 1916, t. **163**, p. 459.
(2) De Rouville, *B. S. G. F.* (2), 1868, t. **25**, p. 976.

mies saccharoïdes de Mourèze, permet de les classer parmi les dernières assises du bathonien. L'aspect général de ces dolomies forme un contraste frappant avec les dolomies saccharoïdes. La roche est compacte, résistante ; la cassure est mate ; par endroit elle se débite en dalles épaisses d'aspect gris cendré. La poussière est légèrement jaune terne.

Les échantillons analysés ont été prélevés suivant une ligne est-ouest à droite et à gauche du ruisseau de Saint-Barthélémy qui traverse le cirque en direction nord-sud. Les résultats moyens de nos analyses chimiques sont les suivants :

| Échantillons | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|
| Densité 15° | 2,796 | 2,833 | 2,795 | 2,835 | 2,783 |
| Humidité | 0.08 | 0.06 | 0.16 | 0.10 | 0.06 |
| Silice insolubilisée | 1.70 | 1.90 | 8.76 | 3.20 | 2.46 |
| $Fe^2O^3, Al^2O^3$ | 4.90 | 0.20 | 1.70 | 0.50 | 0.34 |
| CaO | 28.59 | 30.49 | 26.41 | 28.86 | 31.85 |
| MgO | 19.81 | 20.18 | 19.81 | 20.99 | 18.73 |
| $CO^2$ | 44.35 | 46.24 | 42.63 | 45.66 | 45.74 |
| Chlorures | traces | traces | traces | traces | traces |
| Sulfates | néant | néant | néant | néant | néant |
| Pour 100 | 99.43 | 99.07 | 90.47 | 99.31 | 99.18 |
| Rapport $\frac{CaO}{MgO}$ | $\frac{2.88}{2}$ | $\frac{3.02}{2}$ | $\frac{2.66}{2}$ | $\frac{2.74}{2}$ | $\frac{3.40}{2}$ |

La teneur en silice de ces échantillons est plus élevée que celle que nous avons trouvée dans les dolomies saccharoïdes de Mourèze. Certains échantillons renferment également une proportion plus élevée d'oxyde de fer et d'alumine. Cependant la teneur en magnésie est fort proche de celle qui correspond au carbonate double théorique de calcium et de magnésium (21.7 0/0). Les chlorures s'y trouvent à l'état de traces; les sulfates sont absents comme dans les dolomies de Mourèze.

L'étude en plaques minces de quelques échantillons, faite en lumière ordinaire et en lumière polarisée montre que ces dolomies sont constituées par un enchevêtrement de cristaux très petits. Les rhomboèdres de calcite sont assez rares, les cristaux de dolomite plus nombreux. L'ensemble constitue une masse de microlithes dont les dimensions varient de 0,003 à $0^{mm},006$. On y remarque de fines granulations de limonite.

Conclusions. Les dolomies bathoniennes de Saint-Barthélémy sont des roches compactes à petits cristaux de calcite et de dolo-

mite. On y rencontre, en général, une certaine quantité d'autres éléments chimiques, parfois la proportion de silice n'est pas négligeable, mais la teneur en magnésie est toujours remarquable.

## N° 57. — Sur les dolomies dévoniennes de Villeneuvette (Hérault); par MM. FAUCON et ANINAT (3e note).

(3.6.1919)

Ce massif dolomitique dévonien est situé au sud du banc jurassique de Mourèze, il s'appuie contre le grès bigarré du trias à Villeneuvette et se trouve, dans un espace restreint, en concordance avec la série des calcaires paléozoïques de Cabrières : le silurien et le carboniférien. Le pic de Bissous domine l'ensemble.

Ces dolomies n'offrent pas de fossiles. La nature des terrains environnants permet de les classer cependant à l'étage du dévonien moyen. La masse est considérable, elle forme l'ossature de toutes les collines qui environnent Cabrières.

La roche est d'un gris terne jaunâtre, compacte, à cassure miroitante. L'aspect n'est pas uniforme, tantôt elle se présente en banc épais, tantôt en dalles minces intercalées de lits de barytine laminaire blanche.

Les échantillons analysés ont été prélevés aux environs du carrefour de la route de Mourèze et de celle de Bédarieux. Ces échantillons sont résistants, de couleur gris foncé, parfois gris cendré; la poussière est d'un jaune terne.

L'analyse nous a donné les résultats moyens suivants :

| Échantillons | 18 | 19 | 20 |
|---|---|---|---|
| Densité 15° | 2,875 | 2,842 | 2,808 |
| Humidité (110°) | 0.12 | 0.10 | 0.12 |
| Silice insolubilisée | 1.50 | 1.30 | 6.00 |
| $Fe^2O^3Al^2O^3$ | 4.56 | 2.20 | 1.85 |
| CaO | 30.76 | 30.22 | 27.50 |
| MgO | 18.01 | 19.81 | 19.81 |
| $CO^2$ | 44.09 | 45.64 | 44.19 |
| Chlorures | néant | néant | néant |
| Sulfates | néant | néant | néant |
| Pour 100 | 99.04 | 99.27 | 99.47 |
| Rapport $\frac{CaO}{MgO}$ | $\frac{3.41}{2}$ | $\frac{3.04}{2}$ | $\frac{2.77}{2}$ |

La proportion des substances étrangères à la calcite et à la dolo-

mite est parfois plus élevée que celle trouvée dans les dolomies jurassiques de la même contrée, cependant la magnésie s'y rencontre toujours en proportion supérieure à 18 0/0, teneur peu éloignée de celle du carbonate double de calcium et de magnésium théorique (21.7 0/0). Ces dolomies paléozoïques ne renferment ni chlorures ni sulfates. Examinées en plaques minces les dolomies dévoniennes de Villeneuvette se présentent sous l'aspect d'une roche de constitution miarolithique formée de cristaux distincts de calcite et de dolomite avec des espaces vacuolaires tapissés de fins cristaux de calcite. Les cristaux de calcite et de dolomite sont bien plus grands que dans les dolomies jurassiques que nous avons étudiées, ils mesurent $0^{mm},150$ environ. La limonite s'y rencontre sous forme de globules noirâtres.

En résumé, les dolomies dévoniennes de Villeneuvette sont des roches compactes à gros cristaux de calcite et de dolomite. La teneur en fer, alumine et silice atteint parfois des proportions non négligeables, les chlorures et les sulfates en sont absents, enfin la proportion en magnésie reste toujours remarquable.

## N° 58. — Sur la réduction électrolytique de l'acide phénylacétique; par MM. C. MARIE, R. MARQUIS et BIRCKENSTOCK.

(17.6.1919.)

La méthode de réduction électrolytique, appliquée aux acides organiques, n'a donné jusqu'ici de résultats intéressants que pour les acides de la série aromatique. Carl Mettler (*D. ch. G.*, 1905, p. 1745) a pu transformer ainsi en alcools correspondants les acides benzoïque, *o*- *m*- et *p*-chlorobenzoïques, *o*- et *m*-aminobenzoïques, *m*-oxybenzoïque.

Dans la série grasse, au contraire, les acides monobasiques résistent à la réduction électrolytique; seul, l'acide oxalique se laisse facilement réduire en acide glyoxylique, encore est-ce là un cas très particulier, l'acide oxalique n'étant comparable, par sa structure, à nul autre acide organique.

L'occasion s'étant présentée pour nous d'essayer la réduction électrolytique de l'acide phénylacétique en alcool phényléthylique, nous désirons indiquer les résultats obtenus; non point que ces résultats aient conduits à une méthode de préparation avantageuse de l'alcool phényléthylique, mais parce qu'ils montrent que, dans la série des acides alicycliques, la réduction n'est pas absolument impossible.

Nous avons d'abord répété les essais de Mettler relatifs à la réduction de l'acide benzoïque, tant pour nous mettre la méthode en mains que pour nous assurer, étant donné la délicatesse de cette méthode qui est profondément affectée par la pureté des réactifs, que le matériel utilisé au laboratoire permettait de reproduire les résultats de Mettler.

En fait, après peu d'essais, nous avons obtenu de l'alcool benzylique avec un rendement de 75 0/0 du rendement théorique.

Le même procédé fut alors appliqué à l'acide phénylacétique, c'est-à-dire que dans un gobelet constituant l'espace catodique, on mit une solution de 40 gr. d'acide phénylacétique dans 70 gr. d'alcool et 30 gr. d'acide sulfurique; le vase poreux constituant l'espace anodique était garni d'acide sulfurique à 30 0/0 ; la catode était formée d'une lame de plomb de 100 cm². L'électrolyse fut poursuivie pendant 10 h. avec une intensité de 10 amp , la température étant d'environ 60°.

Le résultat fut négatif; on obtint seulement du phénylacétate d'éthyle. La quantité formée de cet éther était d'ailleurs la même lorsqu'on abandonnait simplement à lui-même le mélange alcool, acide phénylacétique et acide sulfurique; l'électrolyse, constatons-le en passant, n'a donc pas d'influence sur l'éthérification.

Nous nous sommes alors placés dans les conditions indiquées par Tafel (*D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2214) pour réduire les corps rebelles à la réduction. Nous avons supprimé l'alcool et employé de l'acide sulfurique très concentré (60 à 75 0/0).

Les conditions de ces expériences étaient par exemple les suivantes :

Catode plomb de 1 dm² — acide sulfurique à 70 0/0 — température de 70° environ — intensité 10 amp. — durée 4 h. — quantité de courant 40 amp.-heures.

Les liquides obtenus étaient épuisés à l'éther ; la solution éthérée épuisée à la soude, séchée sur le sulfate de soude et distillée. Dans ces conditions, on obtient comme résidu une certaine quantité d'huile neutre. Cette quantité étant fort petite, les produits de plusieurs opérations ont été réunis et distillés. Il passe vers 330° un corps qui a été identifié avec le phénylacélate de phényléthyle. L'identification a été faite en préparant directement cet éther; il bout vers 330° sous la pression atmosphérique, à 210° sous 28 mm., et cristallise vers 20°. Un germe d'éther synthétique fait cristalliser le produit obtenu dans l'électrolyse. On a d'autre part saponifié celui-ci : 9 gr. ont fourni un peu plus de

4 gr. d'alcool phényléthylique (Eb. 215°) et 4 gr. d'acide phénylacétique.

Ces résultats montrent donc que la réduction de l'acide phénylacétique est possible, mais que l'alcool formé est immédiatement éthérifié par l'excès de l'acide présent.

Nous nous sommes maintenant efforcés de préciser les conditions optima de la réduction. Les résultats d'une cinquantaine d'expériences, dont il nous parait inutile de donner le détail, ne nous ont cependant pas permis de formuler des conclusions précises sur le mécanisme de l'électrolyse.

On retrouve toujours, à la fin de celle-ci, une plus ou moins forte quantité d'acide phénylacétique inaltéré, quantité qui ne semble pas en relation avec la quantité de courant fournie. Le rendement en alcool phénylétbylique est toujours très faible par rapport à la quantité de courant employée (4 0/0 dans les meilleurs cas). Si l'on calcule le rendement en alcool à partir de l'acide consommé, on constate que ce rendement, dans les cas les plus favorables, n'a guère dépassé 33 0/0. La concentration de l'acide sulfurique catodique a d'ailleurs une influence assez forte sur ce rendement; l'acide à 75 0/0 est celui qui donne le meilleur résultat. L'addition d'une petite quantité de gélatine au liquide catodique favorise également le rendement en alcool. L'influence de la densité de courant est peu visible ; cependant il semble que les faibles densités de courant soient avantageuses.

Voici les conditions dans lesquelles nous avons obtenu le rendement le plus élevé : *Liquide catodique* : $SO^4H^2$ 75 gr., $H^2O$ 25 gr., gélatine 1 gr., ac. phénylacétique 20 gr. ; *catode* en plomb, de 100 $cm^2$ ; *intensité* : 10 amp.; *durée* de l'électrolyse : 4 heures. Pour maintenir la concentration sulfurique, on rajoutait toutes les demi-heures 11 gr. de $SO^4H^2$ au liquide catodique. Par traitement du liquide, on a récupéré 15 gr. d'ac. phénylacétique et obtenu 1gr,65 d'alcool phényléthylique, ce qui représente un rendement d'environ 33 0/0 du rendement théorique calculé sur l'acide consommé.

Notre attention s'est portée naturellement sur ce faible rendement, et nous avons fait quelques essais qui nous ont montré que la formation de l'alcool était limitée par une réaction secondaire qui entraine sa disparition. Nous nous étions assurés d'abord que les pertes d'alcool et d'acide pendant les manipulations nécessitées par le dosage sont négligeables.

On constate directement que, si on électrolyse une solution dans laquelle on a à l'avance ajouté de l'alcool phényléthylique,

une certaine quantité de celui-ci disparaît. L'expérience a été faite dans les conditions suivantes. Nous nous sommes assurés à l'avance, par quelques essais, que, en employant une catode de platine poli, on n'observait aucune réduction de l'ac. phénylacétique. Nous avons alors électrolysé 5 gr. d'acide, dans les conditions habituelles, mais en employant une catode de platine et en ajoutant au liquide catodique, dès le début, 4 gr. d'alcool phényléthylique. Par traitement du liquide électrolysé, nous avons retrouvé $1^{gr},35$ d'acide et isolé $6^{gr},78$ de phénylacétate de phényléthyle, ce qui correspond à $3^{gr},41$ d'alcool et $3^{gr},81$ d'acide. Nous avons donc retrouvé au total $5^{gr},16$ d'acide, soit, aux erreurs d'expériences près, la quantité mise en œuvre, et seulement $3^{gr},41$ d'alcool. Il est donc disparu environ $0^{gr},6$ d'alcool pendant l'électrolyse.

Pour expliquer cette disparition, nous supposons que, en dehors de l'alcool transformé en éther phénylacétique, une partie était transformée en un dérivé sulfurique soluble, susceptible d'être transporté dans le compartiment anodique où il était détruit par oxydation. L'expérience directe montre qu'en effet l'alcool phényléthylique forme avec l'acide sulfurique, même à 50 0/0, un composé soluble, vraisemblablement son éther sulfurique acide. Ce dernier, acide énergique lui-même, peut se transporter sous l'influence du courant dans le compartiment anodique où il sera brûlé.

En somme, dans notre hypothèse, l'alcool phényléthylique formé se trouve en présence de l'action éthérifiante de deux acides : 1° l'ac. phénylacétique qui donne un éther stable et que l'on retrouve à la fin ; 2° l'ac. sulfurique donnant un éther qui est détruit par le jeu même de l'électrolyse.

Il resterait, pour justifier complètement cette hypothèse, à faire le bilan complet de l'électrolyse en analysant les gaz dégagés à l'anode.

Divers essais, institués en vue de favoriser la formation d'éther phénylacétique, n'ont donné aucun résultat ; en particulier l'emploi comme électrolyte d'une solution d'acide benzène-sulfonique, qni s'est montré tout à fait impropre à la réduction ; aussi, l'emploi comme catode d'un agitateur en plomb, qui n'a donné lieu à aucune augmentation de rendement.

En somme, on peut conclure de ce qui précède que l'acide phénylacétique est réductible par le courant en solution sulfurique sur une catode de plomb. Le rendement du courant est très faible, et de plus, la réaction est limitée par la formation d'une combi-

naison soluble de l'alcool qui entraine sa disparition, vraisemblablement par oxydation anodique. Seul échappe à cette disparition l'alcool qui, au moment de sa formation, se trouve éthérifié par l'excès d'acide phénylacétique.

---

# BIBLIOGRAPHIE

V. v. Richter, **Traité de chimie organique**; par **R. ANSCHÜTZ** et **H. MEERWEIN**, professeurs à l'Université de Bonn. 1re édition française traduite d'après la onzième édition allemande par H. Gault, tome second; série cyclique; chez Ch. Béranger.

Il a déjà été rendu compte du tome 1er de cet ouvrage dans le *Bulletin* en 1911; l'impression du tome 2 était déjà très avancée quelques années après; c'est la guerre qui en a retardé jusqu'ici la publication.

On trouvera dans cette seconde partie la description des combinaisons à formule cyclique; elle est, comme on pouvait s'y attendre, de beaucoup la plus importante et remplit 1100 pages alors que la série acyclique n'en avait demandé que 750 environ.

Voici quel est le plan adopté pour l'exposé : on trouve d'abord deux grandes divisions qui comprennent, la 1re, les combinaisons dites *carbocycliques* (lire : cycles à maillons exclusivement carbonés), la 2e, les combinaisons dites *hétérocycliques* (lire : cycles à maillons non exclusivement carbonés).

Dans la 1re division se rangent successivement les combinaisons de la série polyméthylénique à chaînes fermées en $C^3$, $C^4$, $C^5$, $C^7$, $C^8$, $C^9$, puis les composés *hexacarbocycliques* (lire : dérivés de cycles en $C^6$) où l'on trouve les combinaisons purement aromatiques ou série benzénique proprement dite, puis les combinaisons hydroaromatiques (les terpènes inclus) et enfin les combinaisons aromatiques à noyaux multiples et à noyaux condensés. On a placé à la suite, la description des glucosides, des substances amères et des matières colorantes naturelles.

Dans la 2e division qui comprend les composés dont la chaîne fermée n'est pas exclusivement formée d'atomes de carbone, l'ordre adopté est celui dans lequel croît le nombre des atomes formant la chaîne et varie la nature des atomes autres que le

carbone; la plus grande place y est occupée par les corps dont le cycle comprend 6 atomes : groupes du pyrane, de la pyridine, de la quinoléine et de l'isoquinoléine auxquels se rattache un chapitre sur les alcaloïdes végétaux; viennent ensuite les cycles hexatomiques polyhétéroatomiques (lire : cycles renfermant plusieurs atomes différant du carbone).

Cet ouvrage ne doit pas être considéré comme livre d'enseignement; il s'adresse aux chimistes déjà formés ou aux personnes qui veulent se procurer la documentation essentielle relative à un sujet donné. A cet égard, il rendra service grâce au grand nombre de faits et d'indications bibliographiques qu'il rapporte et dont il est peut-être même trop riche pour que leur valeur relative apparaisse toujours de façon suffisamment nette. On a peut-être aussi exagéré le morcellement des chapitres et le nombre des rubriques, ce qui entraine une dissémination des faits qui peut devenir préjudiciable à leur intelligence exacte.

L'ordre adopté dans l'exposé est analogue à celui qui se trouve suivi dans les ouvrages du même genre. Il ne semble pas logique de placer la description des combinaisons hydroaromatiques entre celle des combinaisons benzéniques d'une part et celles des groupes du diphénylméthane et du triphénylméthane de l'autre. Il semble que la série hexaméthylénique a sa place naturelle entre la série pentaméthylénique et la série heptaméthylénique.

M. Gault a traduit ce tome second avec le même souci d'exactitude et de précision que le premier. Il est facile d'imaginer ce que deman le de peine et d'application un travail de cette étendue; il faut donc remercier vivement celui qui l'a exécuté de n'avoir pas reculé devant la grandeur de la tâche et de l'avoir remplie de façon très satisfaisante.

La publication de cette édition française d'un traité de Chimie allemand ne doit pas nous faire oublier qu'autrefois en France, on ne reculait pas devant l'entreprise que représente une œuvre comme le Dictionnaire de Chimie de Würtz ou l'Encyclopédie chimique de Frémy.

Marcel Sommelet.

---

**Les méthodes de la chimie organique**, *traité concernant les travaux de laboratoire;* par le **Dr Th. WEYL**, traduit par R. Cornubert, Préparateur à l'Ecole de physique et de chimie industrielles de Paris.

Tome III. 2e partie, Monographies. Grand in-8° de xxiv-576 pages, avec figures. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe).

L'ouvrage très étendu que M. Th. Weyl, dit M. Haller dans sa préface, a consacré aux méthodes qui sont usitées dans les laboratoires pour l'étude analytique et la synthèse des composés organiques, est une œuvre collective d'hommes pénétrés de leur sujet et le connaissant à fond, d'expérimentateurs rompus à toutes les difficultés que présente l'édification des molécules organiques, leur caractérisation et leur analyse.

Après avoir décrit, dans le premier tome, avec toute la minutie désirable, l'ensemble des appareils indispensables pour mener à bien les préparations les plus difficiles et les plus délicates, ainsi que les méthodes et les instruments de mesure nécessaires pour déterminer toutes les constantes destinées à former l'état civil des corps préparés, les auteurs font, dans les autres volumes, l'histoire, aussi complète que possible, des méthodes d'oxydation, de réduction, de polymérisation, de dépolymérisation, de condensation, de dédoublement, etc., mises en pratique dans l'usine et dans les laboratoires.

Chacun des procédés envisagés reçoit une ou plusieurs applications, toujours judicieusement choisies, et le chapitre se termine par un tableau résumant, par ordre alphabétique, les méthodes énumérées et les principaux cas où il convient de les employer.

Inutile d'ajouter que des indications bibliographiques nombreuses permettent au lecteur d'avoir recours au mémoire original, s'il désire des renseignements plus détaillés.

Les auteurs abordent ensuite l'étude de chaque fonction et, toujours dans le même esprit et à propos de chacune d'elles, ils citent ou décrivent les méthodes variées qui conduisent à la production de corps munis de cette fonction. Ici encore un tableau récapitulatifs des procédés cités, avec exemples à l'appui, figure à la fin des chapitres consacrés à chaque fonction. Ce compendium de procédés ne manquera pas de rendre les plus grands services à tous ceux qui ont le souci de s'initier sérieusement et méthodi-

quement aux multiples modalités de l'expérimentation, ainsi qu'à la caractérisation des molécules organiques.

Le tome III, qui vient de paraître, comprend les monographies suivantes : groupes alcoxyde, aldéhyde, cétone, carboxyde, sulfonique, sulfurés, cyanés; liaison double et liaison simple; Groupe halogène; Composés organo-métalliques.

---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**L'indice de chlore des eaux : A. Discussion de la méthode de recherche; B. Sa valeur hydrologique; étude chimique et résultats analytiques** ; **H. PECKER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 134-139, 167-177 ; 9.1918). — L'indice de chlore, ou chlore fixé, exprimé en mgr., par 1 litre d'eau, peut donner un taux pratique d'hypochlorisation ; il marque la dose maxima, inutile à dépasser pour les contaminations moyennes, et pour des pollutions importantes, la dose minima à atteindre pour réaliser l'épuration. Cet indice est variable entre 0,5 et 5. Les eaux pures et profondes ont un indice faible et constant ; les eaux impures ont un indice élevé et variable. R. FABRE.

**Recherche des nitrates dans les eaux** ; **M. ESCAICH** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 395; 6.1918). — On réduit les nitrates en nitrites, par l'action d'un fil d'Al amalgamé, pendant 1 h. On utilise alors la réaction de la nitroso-antipyrine, faite de la façon suivante : à 2 cc. de sol. aq. d'antipyrine à 1/10, on ajoute 15 cc. sol. et IV gouttes de sol. de $SO^4Hg$ de Denigès, puis 1 goutte de ferricyanure de K à 1/20. La réaction est perceptible à 1/10 mgr. p. 1000. R. FABRE.

**Sur la neutralisation de l'eau oxygénée par le borate de soude** ; **J. CAMBE** et **H. DIACONO** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 12-17 ; 7.1918). — O actif empêche le virage de la phtaléine par les alcalis, et sa présence, dans beaucoup d'échantillons de $H^2O^2$, interdit l'utilisation de cet indicateur dans le dosage de l'acidité libre. Le borate de Na ne fait pas virer la phtaléine en prés. de HF ou d'ac. hydrofluosilicique. R. FABRE.

**Contribution à l'étude de la transmission de l'oxygène**; **Ed. JUSTIN-MUELLER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 17-19; 7.1918).

**L'insolubilisation de la magnésie à l'état d'oxalate et la théorie de la formation des précipités**; **A. ASTRUC** et **J. CAMO** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **17**, p. 381-389; 6.1918).

**Sur quelques éthers acétylsalicyliques employés en pharmacie**; **A. ASTRUC** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 386-389; 6.1918). — Les acétylsalicylates doivent être neutres à la phtaléine, et l'on doit mesurer la quantité d'alcali absorbé pour la saponification. R. FABRE.

**Dosage du carbone dans les divers produits biologiques**; **A. RENAUD** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 106-108; 8.1918). — On attaque les substances à analyser par le mélange sulfo-chromique; les gaz dégagés ($CO^2$ et Cl des chlorures) sont absorbés par une sol. de $CaCl^2$ ammoniacale ($CaCl^2 = 100$ gr., $H^2O$ : q. s. p. 500 cc.; $NH^3 = 500$ cc.), $CO^2$ est ppté en $CO^3Ca$ et titré volumétriquement après lavage. R. FABRE.

**Nouvelle méthode de destruction rapide des matières organiques**; **P. DURET** (*C. R.*, t. **167**, p. 120; 7.1918). — Méthode basée sur la prod., à l'état naissant. d'O fortement ozonisé, au moyen de persulfate de $NH^4$, en liq. ac. Applicable aux urines, aux phanères, aux corps gras, sucres, produits cacodyliques, etc. R. FABRE.

**Modification au procédé de Grimbert pour la recherche des pigments biliaires dans l'urine**; **A. FOUCHET** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 19-20; 7.1918). — 10 cc. d'urine sont traités par 5 cc. $BaCl^2$ 1/10; on centrifuge et on lave le ppté. On ajoute à celui-ci 1 cc. de sol. de $Fe^2Cl^6$ dans $CCl^3CO^2H$ (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 448). On obtient en quelques minutes une col. verte caractéristique, en prés. de pig. biliaires. R. FABRE.

**Sur la simulation d'albuminurie (contribution à la recherche de l'ovalbumine)**; **Ed. JUSTIN-MUELLER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 201-204; 10.1918).

**Construction et emploi d'un appareil très simple pour le dosage de l'urée dans le sang**; **C. N. PELTRISOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 73-81; 8.1918).

# NOTICE

## SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

# GUSTAVE BOUCHARDAT

(1842—1918)

**Par M. DELÉPINE**

---

L'Ecole supérieure de pharmacie de Paris a perdu en GUSTAVE BOUCHARDAT un savant dont elle avait à juste titre raison d'être fière; pendant près de quarante années qu'il lui appartint, il en fut un serviteur dévoué et l'honora par des travaux de premier ordre. C'est pour moi, successeur de BOUCHARDAT à l'Ecole de pharmacie, un devoir agréable de rappeler ici sa belle carrière.

GUSTAVE BOUCHARDAT était fils d'APOLLINAIRE BOUCHARDAT, travailleur infatigable du siècle précédent, dont l'action s'étendit sur une multitude de sujets scientifiques et professionnels de pharmacie, de médecine, d'agriculture et d'hygiène, depuis 1830 jusqu'en 1885. Le père BOUCHARDAT avait édifié, en partant de rien, sa fortune et sa réputation : il était venu à Paris de son village natal dans l'Yonne, à l'âge de dix-neuf ans, avec cent francs dans sa poche; il se fit recevoir docteur en médecine et pharmacien sans jamais rien demander à ses parents, les leçons qu'il donnait à ses condisciples et l'internat suffisant à ses besoins et aux frais de ses études. Plus tard, il conquit une place illustre dans les sciences médicales et pharmaceutiques, fut professeur à l'Ecole de médecine de Paris et membre de l'Académie de médecine. Ce modèle d'énergie était donc à même d'orienter son fils dans la voie scientifique. L'heureux père dut être satisfait; lorsqu'il ferma les yeux en 1885, son fils était professeur à l'Ecole de pharmacie et mem-

bre de l'Académie de médecine, avec l'auréole d'une réputation scientifique des plus enviables.

Gustave Bouchardat naquit à Paris le 4 juin 1842, à l'ancien hôpital de l'Hôtel-Dieu, sur la rive gauche de la Seine, dans ces vieux bâtiments délabrés dont la disparition remonte à peu d'années. Son père était alors pharmacien chef de l'établissement depuis 1834 et y demeurait. Gustave fut baptisé à l'ancienne église de Saint-Julien-le-Pauvre qui était alors la chapelle de l'Hôtel-Dieu; il aimait à rappeler ce souvenir ainsi que ceux de ses jeux d'enfants avec son frère dans les corridors et cuisines de l'hôpital, de ses démêlés avec les bonnes sœurs dont il était l'enfant gâté. Bouchardat aimait le coin du vieux Paris de Notre-Dame où s'était passée son enfance.

Il fit ses études à Sainte-Barbe, puis à Saint-Louis. C'était un élève brillant, doué de grandes facilités, d'ailleurs toujours tenu en haleine par ses parents. Il s'orienta nettement vers la médecine et la pharmacie qui étaient les carrières de son père. C'est ainsi qu'il entreprit ses études médicales, mais avec un goût prononcé pour les sciences faussement dites accessoires. Il fut préparateur de Wurtz et c'est chez ce savant qu'il mit à jour sa thèse de doctorat en médecine intitulée : *Faits pour servir à l'histoire de l'urée*, soutenue en 1869.

Après son doctorat, Bouchardat quitta le laboratoire de Wurtz pour aller, en qualité de préparateur également, chez Berthelot, alors professeur au Collège de France et à l'Ecole de pharmacie. Il y resta cinq années pendant lesquelles il conquit ses diplômes de docteur ès sciences et de pharmacien de première classe, après la soutenance de deux thèses sur les matières sucrées : la première, sur la dulcite et ses éthers; la seconde, sur là mannite et ses éthers.

Dans ces thèses, ainsi que dans quelques travaux accessoires sur le pouvoir rotatoire de la mannite, les eaux sures des amidonniers et les produits de la fermentation butyrique des glucoses, Bouchardat montra tout de suite les qualités qu'il devait développer brillamment; aussi voyons-nous, en 1873, Berthelot confier à leur auteur, pendant le second semestre, les leçons qu'il professait au Collège de France. Bouchardat n'avait alors que trente et un ans : il prit pour sujet les matières sucrées auxquelles il venait d'apporter une brillante contribution; Berthelot lui confia encore son cours dans le deuxième semestre de 1887.

Ses diplômes étaient à peine acquis, qu'en 1873 il était agrégé de la Faculté de médecine, et, en 1874, agrégé de l'Ecole de phar-

macie. A cette occasion, il publia, comme thèses d'agrégation, des monographies concernant l'histoire générale des matières albuminoïdes et l'histoire du carbone et de ses composés binaires.

En cette même année 1874, l'Académie des Sciences consacrait la valeur des travaux de Bouchardat par l'attribution d'une partie du prix Jecker.

En 1875, Bouchardat aborda un nouveau sujet qui devait être le point de départ d'une longue série de travaux : c'était l'étude des produits de distillation du caoutchouc, qui le conduisit à celle des composés térébenthéniques, ou terpéniques, comme on dit maintenant. Seul ou avec différents collaborateurs, dont la plupart furent ses préparateurs, il s'attacha à ce sujet jusqu'à la fin de sa carrière scientifique. Mais l'Académie des sciences, avant même que fussent terminées toutes ces délicates recherches, en proclama le mérite en attribuant à leur auteur le prix Jecker entier, en 1892.

Bouchardat, nous l'avons dit, fut agrégé de l'Ecole de médecine dans laquelle il conserva de prolondes attaches. En relations par son père avec les différents professeurs de l'Ecole, tout en n'exerçant pas la médecine, il était très averti de toutes les recherches qui se faisaient dans cette branche de la Science, de sorte qu'il put prendre tout naturellement la suite de la publication du *Formulaire magistral* de son père et le maintenir dans sa vieille réputation, puisqu'il lui assura neuf nouvelles éditions (de la 27e à la 35e). Des récits de son père, il connaissait mille anecdotes sur les professeurs d'autrefois qui ravissaient ses familiers.

Mais ce fut surtout à l'Ecole de pharmacie de Paris que la carrière professorale de Bouchardat s'épanouit. Agrégé depuis 1874, il fut en 1877 chargé de l'enseignement de la minéralogie et de l'hydrologie. Avant cette époque, ces branches de la science étaient incorporées au cours de chimie minérale : cette méthode avait des inconvénients, elle surchargeait le cours de chimie minérale et dispersait les données de la minéralogie; elle ne permettait pas de donner à l'hydrologie l'ampleur qu'elle méritait. En concentrant ces sciences dans les mains d'un seul professeur, on en rendait l'enseignement plus autonome et plus cohérent.

Le 1er janvier 1882, la charge de cours fut transformée en une chaire magistrale qui fut naturellement confiée à Bouchardat. Celui-ci en fut donc le premier titulaire; il la conserva pendant toute sa carrière, jusqu'au jour où il fut admis à l'honorariat, en 1912. La chaire ne survécut, d'ailleurs, sous son nom de fondation que pendant un an après Bouchardat; en 1914, on passa la miné-

ralogie à un chargé de cours et on la remplaça par l'hygiène.

Bouchardat s'occupait activement de ce qui touchait à son enseignement; c'est à lui que l'on doit la réinstallation et le classement de la belle collection de minéralogie de l'Ecole de pharmacie. Les élèves aimaient son cours qu'il entremêlait volontiers d'histoires d'actualité, d'une finesse savoureuse qui retenait des étudiants, par principe, peu enclins à approfondir la minéralogie.

Bouchardat fut longtemps assesseur du directeur de l'Ecole et membre du Conseil de l'Université. Dans les assemblées universitaires, son bon sens et le fait bien connu qu'il n'agissait pas par ambition personnelle assuraient un grand poids à ses avis.

Dans l'Ecole, ce qui le captivait surtout, c'était son laboratoire où s'est passée la meilleure partie de sa vie et d'où sont partis la plupart des travaux que nous rappelons plus loin. Il avait un laboratoire bien petit, dans lequel il ne pouvait admettre qu'un ou deux collaborateurs, auxquels il témoignait une sollicitude des plus chaudes; les élèves de Bouchardat avaient pour leur maître une véritable affection que l'on n'aurait pu imaginer envers un homme de prime abord froid et distant.

La bibliothèque de l'École de pharmacie l'intéressait énormément : il ne manqua jamais d'y déverser les ouvrages dont il pouvait se séparer, ainsi que bien des collections de périodiques courants dont il estimait la présence plus utile dans une bibliothèque publique que chez lui. C'est grâce à des libéralités de ce genre que l'Ecole put, au besoin, à son tour, avec les doubles recueillis, secourir les bibliothèques sinistrées; ce fut ainsi le cas pour l'Université de Toulouse qui reçut de l'Ecole de Paris des milliers de volumes. Au début de la guerre, Bouchardat offrit à l'Ecole de pharmacie tout une bibliothèque littéraire provenant de sa famille, laquelle prit la direction de l'Allemagne pour servir au délassement intellectuel de nos prisonniers de guerre.

L'activité scientifique de Bouchardat dépassa les limites de son Ecole. Dès 1882, il eut le bonheur de siéger en même temps que son père à l'Académie de médecine, comme successeur de Bussy dans la section de physique et de chimie médicales. Il y fut à six reprises membre de la Commission des eaux minérales, fit plus de quarante rapports sur des demandes d'exploitation d'eaux minérales, sur la vente des eaux minérales par les pharmaciens et sur les demandes d'exploitations des remèdes secrets et nouveaux; dans toutes ces affaires, son bon sens et sa droiture trouvaient la solution juste. Comme son père, Bouchardat fut président de l'Académie de médecine; malheureusement, appelé en 1917 à cet

honneur, il dût très vite renoncer à présider les séances, la maladie l'ayant terrassé dès le début de cette même année.

Bouchardat fut membre de la Société de pharmacie de Paris en 1883; il en fut nommé membre honoraire en 1911 et enfin membre associé en 1913. Il fit partie de la Société chimique depuis 1868, dès le début de sa carrière scientifique et, pendant bien des années, il vint aux séances donner la primeur de ses travaux.

En 1890, Bouchardat fut élu membre du Conseil d'hygiène et de salubrité publique de la Seine, en remplacement de Péligot. Il fut un des zelés de cette si utile institution, et sa compétence fut si appréciée qu'il en fut nommé président en 1897. Nous lui devons plus d'une trentaine de rapports sur toutes sortes de questions d'hygiène industrielle; il resta jusqu'au bout un membre très actif de ce Conseil.

Bouchardat était des moins quémandeurs; aussi ne fut-il nommé chevalier de la Légion d'honneur qu'au 1er janvier 1898, bien longtemps après qu'il eût dû l'être, si les sciences étaient mieux honorées. A l'occasion du Cinquantenaire de la Société chimique de Paris, il fut nommé officier.

Parisien de naissance, Bouchardat avait à cœur ses origines bourguignonnes, et l'attachement qu'il avait conservé au pays de ses parents l'y faisait revenir chaque année aux vacances. Quand il était collégien, c'était chez son grand-père Malot, avocat à Avallon, qu'il allait. Plus tard, il s'attacha surtout au petit pays de Girolles où son père possédait une maison de famille et quelques vignes. Si je m'attarde sur ces détails intimes, c'est pour attirer l'attention sur un côté de la vie de Bouchardat que ses travaux laisseraient insoupçonné.

Il aidait son père dans la surveillance de ses vignobles et à sa mort c'est lui qui prit la direction du modeste domaine. Grâce à ses connaissances scientifiques, il put rendre de grands services à ses concitoyens.

Dans la crise du mildew qui désola la région vers 1885-1887, il encouragea les gens du pays et leur donna l'exemple de la lutte contre le fléau; à force de patience, dans des causeries familières, il arriva à leur démontrer la nécessité des sulfatages contre le mildew et des soufrages contre l'oïdium. Sa patience, fortifiée au besoin par d'apparentes brusqueries destinées à frapper les récalcitrants, fut souvent mise à l'épreuve par l'entêtement routinier ou l'ignorance de ses concitoyens dont certains appliquaient le traitement à contretemps.

Un peu plus tard, à l'apparition du phylloxera, il apporta la

même passion désintéressée à sauvegarder le vignoble girollois; non pas ses vignes à lui, mais toutes celles du pays dont il voulait garder la parure et la richesse. Il n'épargna ni ses peines, ni les dépenses, estimant de son devoir de montrer l'exemple, de faire les essais, pour retenir le plus possible au pays les villageois trop enclins à l'abandonner. Il entreprit l'analyse méthodique des terres de la région, de façon à savoir quels plants américains pouvaient être essayés à telle ou telle place. Ce travail de reconstitution l'occupa pendant plusieurs années.

Il aimait beaucoup Girolles et ce fut pour lui un regret de ne pas y retourner pendant les dernières années de sa vie, tant à cause de la guerre, en 1914 et 1915, que de son état de santé dans les années suivantes; mais, dès la mobilisation, il avait déclaré qu'il ne quitterait Paris sous aucun prétexte. A défaut de ne rien pouvoir entreprendre de personnel, comme en 1870, quand il avait servi comme médecin-major aux Invalides, puis comme chimiste, il voulut donner l'exemple de la fermeté.

Bouchardat eut au moins la consolation suprême de connaître la fin de la guerre; comme, au milieu de ses souffrances, il avait conservé toute sa lucidité, ce fut certainement pour lui une joie profonde et un apaisement que de savoir combien cette fin fut brillante; il eut d'ailleurs la non moins grande joie, au cours de la guerre, de voir ses deux gendres décorés de la Légion d'honneur.

La vie de Bouchardat fut traversée par un deuil cruel : la perte de sa femme, née Claire Guèt, survenue en 1900; ce fut pour lui un grand déchirement, et il semble que cela l'ait déterminé à ne plus poursuivre de travaux de laboratoire, car il ne publia plus rien depuis cette époque. Peut-être jugea-t-il inutile de rechercher une gloire qui ne pouvait plus être partagée par la femme qu'il chérissait? Il reporta alors tous les loisirs que lui laissaient ses fonctions officielles sur ses enfants, ses trois filles encore jeunes et, plus tard, sur ses petits-enfants.

Mais s'il ne travailla pas lui-même, il n'abandonna pourtant pas son laboratoire; il y revenait presque journellement conseiller et encourager les travailleurs qui le fréquentaient et qui s'y trouvaient relativement à l'aise sous le rapport des crédits. Il s'inquiétait à droite et à gauche de ceux de ses collègues ou des agrégés qui pouvaient avoir besoin d'argent pour leurs recherches et il leur distribuait ses reliquats; il encourageait ainsi de cette façon détournée les travaux scientifiques dont le profit personnel ne l'intéressait plus.

Bouchardat mourut le 22 novembre 1918; il y avait plus d'une

année que la maladie et les souffrances l'avaient obligé à ne plus sortir. La mort ne le surprit point; plusieurs semaines avant sa fin qu'il savait prochaine, il avait voulu remplir ses devoirs de chrétien, en toute conscience, et il mourut pieusement, laissant aux siens un grand exemple et une suprême espérance.

## Exposé des travaux de Bouchardat (1).

Le premier travail original de Bouchardat a été sa thèse de Doctorat en médecine, soutenue en 1869 et intitulée : *Faits pour servir à l'histoire de l'urée* (1). On savait par les recherches antérieures de Natanson et de Regnault que l'urée prend naissance dans l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'ammoniac : mais on s'était arrêté à cette constatation qui cadrait si merveilleusement avec la constitution de l'urée. Or, l'urée n'est pas le seul produit de la réaction : Bouchardat signala, dans sa thèse, qu'elle était accompagnée d'acide mélanurique et, dans sa première communication faite, la même année, à l'Académie des sciences, il annonça qu'en examinant les produits issus de 150 litres d'oxychlorure de carbone, on pouvait encore, en dehors de l'urée et de l'acide mélanurique, extraire de l'acide cyanurique et du chlorhydrate de guanidine (2).

Il y a au moins quatre produits là où il n'en était signalé qu'un. La théorie n'est donc pas tout. Ce résultat ne fut atteint qu'en opérant sur de grandes quantités et, par conséquent, sur des matières premières peu coûteuses.

La plupart des travaux de Bouchardat ont, par la suite, présenté cette même caractéristique d'utiliser abondamment des matières première de faible valeur : glucose, sucre de lait, caoutchouc, essence de térébenthine, résidus d'essences, acide acétique, acide sulfurique, etc.

Ayant quitté Wurtz pour Berthelot, Bouchardat prépara une thèse de docteur ès sciences sur la dulcite et les sucres en général (13).

Dans son travail sur la dulcite, il établit les relations d'aldéhyde à alcool qui existent entre le galactose et la dulcite ; cette dernière est le produit d'hydrogénation du premier par l'amalgame de sodium (4). Bouchardat obtint aussi de la dulcite en appliquant la même hydrogénation au sucre de lait modifié ou non par les aci-

(1) Les chiffres mis entre parenthèses renvoient aux numéros des mémoires dont la liste suit cet exposé.

des; mais, en plus, avec les produits d'hydrolyse du sucre de lait, il obtint de la mannite, ce qui démontrait que le sucre de lait résulte de l'union de deux glucoses isomériques, de même que le sucre de canne résulte de l'union du glucose et du lévulose.

Bouchardat se contenta d'indiquer que le principe autre que le galactose, sucre que l'on savait déjà exister dans le sucre de lait, était fort voisin du glucose ordinaire. Nous savons depuis que c'est bien le *d*-glucose lui-même. Nous savons aussi que le produit normal de la réduction du glucose n'est pas la mannite, comme Bouchardat le crut, après Linnemann, d'ailleurs, nous savons que c'est la sorbite; mais à l'époque dont nous parlons, il y a quarante ans, on ne possédait pas la méthode perfectionnée qui permit ultérieurement à M. J. Meunier de démontrer que la sorbite est le produit normal de la réduction du glucose. La formation de la mannite, bien qu'irrégulière, est réelle, d'ailleurs.

Les hexites ne sont pas les seuls produits de la réduction. Surtout si on laisse la température s'élever, on observe la formation d'une quantité notable de composés volatils ou non, parmi lesquels on rencontre l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, un alcool hexylique et enfin l'acide lactique. Ces formations, bien que secondaires, démontrent que l'intervention de procédés purement chimiques permet de réaliser des réactions jusque-là effectuées seulement au moyen d'êtres vivants (6).

Accessoirement, Bouchardat a montré que le sucre de lait existe dans le suc de sapotillier, d'ailleurs à côté du sucre de canne ; la présence du sucre de lait dans les végétaux empêche donc de considérer ce sucre comme substance spéciale caractéristique de la fonction de lactation (5). Il a aussi fait quelques expériences sur le passage de l'acétone à l'hydrure d'hexylène dans le but de montrer que l'on pouvait passer des corps en $C^3$ aux corps en $C^6$ ; il croyait cet hydrure d'hexylène identique à celui que l'on peut dériver du diallyle, ce qui n'est probablement pas exact (8).

Dans ses recherches sur les alcools polyatomiques, Berthelot avait à peine effleuré l'histoire des éthers de la dulcite; Bouchardat combla cette lacune. Il montra que les éthers faits avec la dulcite appartiennent, comme ceux de la mannite, à deux catégories : la première, normale, qui résulte de l'éthérification plus ou moins complète des six fonctions alcooliques de la dulcite; la seconde, qui résulte de l'éthérification d'un anhydride de la dulcite ou dulcitane, dans lequel il n'y a plus que quatre de ces fonctions (7, 10, 12).

Des acides de nature différente peuvent d'ailleurs concourir à

l'éthérification. La formation des éthers halogénés est précédée de combinaisons d'addition faites sans élimination d'eau, remarquablement bien cristallisées, quoique très aisément dissociables : ce sont là des exemples de ces combinaisons de composés oxygénés dont on dit aujourd'hui que l'oxygène est tétravalent (9). La dulcitane monochlorhydrique, chauffée avec l'ammoniaque alcoolique à 100°, donne naissance au chlorhydrate d'une base azotée et oxygénée, la dulcitamine, véritable alcaloïde artificiel (11).

Dans sa thèse de pharmacien « sur la mannite et ses éthers » (16), Bouchardat étudia la transformation du glucose en mannite et décrivit une série de composés de la mannite et de la mannitane, parallèle à celle dérivée de la dulcite et de la dulcitane, y compris les composés d'addition avec les hydracides (14).

Les recherches consignées dans cette thèse ont d'ailleurs eu une suite dans plusieurs notes consacrées au pouvoir rotatoire de la mannite. Loir et Schützenberger avaient déjà signalé que la mannite hexanitrique et la mannite diacétique déviaient la lumière polarisée; Bouchardat constata à son tour que les éthers de la mannite et de la mannitane qu'il avait préparés, ainsi que la mannitane elle-même, avaient aussi le pouvoir rotatoire, tantôt à droite, tantôt à gauche, alors que la mannite primordiale ou régénérée de ses éthers n'en manifeste pas d'appréciable dans les conditions courantes (17). Dans sa thèse, il avait même conclu que la mannite était une substance inactive, formant des éthers actifs. C'était un fait bien singulier, que des découvertes faites presque simultanément l'obligèrent à approfondir.

M. Vignon signala, en effet, que l'addition de borax ou d'acide borique imprime à la mannite un pouvoir rotatoire droit appréciable; Bichat put même constater directement l'action de la mannite sur la lumière polarisée en se servant de solutions vues sous une épaisseur de 4 m. Bouchardat étudia la question également; il rapporta l'action des borates ou de l'acide borique à la formation de combinaisons avec la mannite; il put encore constater l'existence du pouvoir rotatoire, mais gauche cette fois, en ajoutant de la soude à la mannite. On ne saurait donc, par une extrapolation des résultats observés dans les circonstances précédentes, conclure ni au sens, ni à la grandeur du pouvoir rotatoire spécifique de la mannite, comme M. Vignon avait cru pouvoir le faire d'après l'étude des solutions boratées, et force fut de recourir, comme Bichat, à une observation directe. En examinant une solution concentrée de mannite épaisse de 3 m., Bouchardat trouva un pouvoir rotatoire spécifique gauche de quinze minutes (19). Les pouvoirs

rotatoires des diverses combinaisons de la mannite n'ont donc aucun rapport avec ceux de la mannite même, puisqu'ils peuvent être tantôt 500 fois plus forts à droite, tantôt 80 fois plus forts à gauche (20). Les mannites d'origines diverses et même celles que l'on obtient avec le glucose, le sucre interverti et le glucose du sucre de lait jouissent, des propriétés optiques de la mannite de frêne (23).

A ces recherches sur les sucres, se rattache une étude des alcools contenus dans les eaux sures des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique des glucoses (18). Bouchardat a montré que ces alcools étaient constitués d'un quart d'alcool ordinaire, d'un quart d'alcool butylique de fermentation, et de la moitié d'alcool propylique normal.

En 1875, Bouchardat commença ses recherches sur les produits de la distillation du caoutchouc. Un certain nombre de savants, parmi lesquels il est intéressant de citer Apollinaire Bouchardat, son père, avaient déjà distillé le caoutchouc et constaté qu'il se résout intégralement en produits liquides volatils. Himly et Greville Williams avaient étudié les produits les plus abondants : l'un, très volatil, bouillant vers 40°, appelé isoprène par Williams; l'autre, volatil vers 170°, appelé caoutchine; mais ils n'avaient pas, en dehors de l'identité de composition centésimale $C^5H^8$ de tous ces corps, établi de corrélation entre eux et le caoutchouc. Leur nature était restée des plus vagues. Bouchardat entreprit de l'élucider et arriva à des résultats des plus remarquables.

Il montra que la caoutchine était le terpilène inactif (le dipentène d'aujourd'hui), c'est-à-dire le carbure en $C^{10}H^{16}$ que l'on régénère du dichlorhydrate obtenu, soit avec le citrène (ou limonène), soit avec l'essence de térébenthine (21). Cela fut établi notamment par la préparation du dichlorhydrate et dihydrate de caoutchine qui furent trouvés identiques aux dichlorhydrates et aux terpines que l'on obtient avec les deux essences précitées (26).

Quant à l'isoprène, Bouchardat fit ressortir la facilité avec laquelle il se polymérise; chauffé à 260° pendant plusieurs heures, l'isoprène subit une forte contraction, en se transformant presque entièrement en un carbure dimère, le diisoprène, qu'il y a lieu de confondre avec la caoutchine et, par conséquent, avec le terpilène inactif (22).

Avec l'acide chlorhydrique aqueux saturé, l'isoprène se transforme à la façon de certains carbures térébenthéniques, en monochlorhydrate et dichlorhydrate. Mais ce ne sont pas là les seuls produits de la réaction : on trouve dane les résidus de la distilla-

tion un composé qui a gardé la composition centésimale de l'isoprène, bien qu'il en diffère profondément. Ce troisième corps est fixe, il a toutes les propriétés du caoutchouc : son élasticité particulière, sa solubilité et son insolubilité dans les mêmes dissolvants (27).

C'est du caoutchouc de synthèse, comparable au produit végétal. Bouchardat le prouva en soumettant le produit artificiel à la distillation; il reproduisit ainsi tous les carbures volatils obtenus avec le caoutchouc naturel.

L'importance de cette réaction n'échappa point à la perspicacité de l'auteur, qui insista sur deux points principaux. Premièrement, cela démontrait la justesse de cette vue de Berthelot que les divers carbures térébenthéniques sont issus d'un générateur en $C^5H^8$. Secondement, cela démontrait que le caoutchouc, ce carbure fixe, très répandu dans la nature, pouvait résulter de la transformation d'un carbure volatil avant 50°. Aujourd'hui, nous savons que cette découverte remarquable a été le point de départ de recherches aussi ingénieuses que multiples ayant pour but la fabrication industrielle du caoutchouc synthétique. Le nom de Bouchardat est trop souvent oublié dans les nombreux articles consacrés à ces questions, et cependant toutes les tentatives effectuées consistent dans la production d'un isoprène et dans sa condensation.

A l'histoire de l'isoprène se rattachent quelques autres travaux concernant : la condensation du valérylène, un de ses isomères, par la chaleur, ce qui donne notamment un divalérylène isomère probablement avec le terpilène (24); l'action de l'acide sulfurique sur le divalérylène, ce qui donne surtout du cymène (28); l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène bromé, ce qui semble donner une cétone $C^5H^{10}O$ (30). Avec quelques recherches aberrantes sur le pouvoir rotatoire moléculaire de la quinine et de la cinchonine (3,15), sur l'action de l'acide sulfurique sur l'acide tartrique (25), sur les dérivés chlorés de la strychnine (29), l'ensemble occupa la période 1875-1880.

Pendant les quelques années qui suivirent, Bouchardat se consacra à la mise sur pied de son cours de Minéralogie et d'Hydrologie, dont il avait été nommé titulaire en 1882. En 1885, après la publication de la préparation détaillée du glycol, dont il a montré la cristallisabilité (31) et du glycol monochlorhydrique, dont il décrivit un eutectique avec l'eau et l'acide chlorhydrique, bouillant à point fixe (32), il reprit ses études sur les carbures

térébenthéniques, auxquelles il devait, avec divers collaborateurs, consacrer bien des années.

Ces recherches comprennent un sérieux ensemble qui intéresse les térébenthènes et les principaux isomères que l'on en peut dériver, le citrène ou limonène, le terpilène ou dipentène, les camphènes, ainsi qu'un certain nombre de produits complexes qui en renferment, comme le terpinol et les essences naturelles.

Tout un groupe de recherches, effectuées avec la collaboration de ses préparateurs, presque exclusivement avec Lafont, comprend, d'une part, l'action des acides organiques, d'autre part, celle de l'acide sulfurique sur les carbures $C^{10}H^{16}$, actions peu ou mal étudiées jusque-là.

Dans le premier ordre d'idées, tout au plus pouvait-on citer un travail de Berthelot sur les variations de pouvoir rotatoire qu'éprouve l'essence de térébenthine chauffée à température élevée avec des acides organiques.

Bouchardat fit avec Lafont une étude méthodique de cette action dans le but d'isoler et d'examiner les diverses substances qui se forment en différentes conditions. Les auteurs s'adressèrent aux carbures qui passaient pour les mieux définis : le camphène inactif ou térébène, le terpilène inactif provenant de la distillation du caoutchouc et l'essence de térébenthine française. Leurs résultats ne sont pas présentés ici dans leur ordre chronologique, mais suivant certains groupements qui en rendent l'exposé moins enchevêtré.

Le camphène inactif, chauffé à 100° pendant quarante heures avec l'acide acétique, en fixe directement une molécule pour former un éther acétique d'un alcool $C^{10}H^{18}O$ qui n'est autre que le bornéol inactif, lequel diffère du camphène primitif par une molécule d'eau en plus. Le carbure, par la formation intermédiaire d'un éther, fournit donc un alcool, absolument comme l'éthylène le fait par l'intermédiaire d'un éther sulfurique acide (35).

Le terpilène inactif donne également un éther acétique, si on le chauffe à 100° avec l'acide acétique; mais la saponification de cet éther, au lieu de bornéol, fournit un alcool isomère encore inconnu, le terpilénol inactif, le terpinéol d'aujourd'hui, lequel se différencie profondément du bornéol parce qu'il fond plus bas, à 32° au lieu de 205, et parce qu'il n'est pas saturé (38).

Dans ces deux cas, les réactions sont relativement simples : les portions de carbure qui n'ont pas réagi se retrouvent sensiblement inaltérées; de plus, les alcools obtenus ont gardé des rapports de structure avec les carbures générateurs, car ils four-

nissent les mêmes chlorhydrates que ces derniers, si on les éthérifie par l'acide chlorhydrique.

Avec l'essence de térébenthine française ou lévo-pinène, les phénomènes vont se compliquer; même si l'on opère à froid, et dans ce cas, il faut six mois pour arriver à un état invariable, l'essence qui ne s'est pas combinée s'est modifiée; elle s'est transformée notamment en un terpilène actif lévogyre [ou *l*-limonène] (34), le reste se retrouve surtout sous forme d'éther acétique d'un terpilénol lévogyre, dont la saponification conduit à un terpilénol ressemblant énormément a celui que le terpilène avait fourni, ne s'en distinguant que par son pouvoir rotatoire fortement lévogyre (36). Mais il s'est encore formé un autre éther acétique, d'où la saponification permet d'extraire un mélange de deux bornéols actifs, oxydables l'un et l'autre en un même camphre lévogyre, antipode optique de celui des Laurinées (37,39).

Si l'on chauffe à 100°, la durée de l'opération est singulièrement abrégée, puisqu'en soixante-quatre heures on arrive au même état final qu'en plusieurs mois à froid. Ces expériences à 100° ayant été conduites sur de plus grandes quantités de matières, Bouchardat et Lafont retrouvèrent les produits déjà obtenus à froid; mais, en plus, ils purent isoler du camphène dans l'essence modifiée, tandis que dans les éthers ils trouvèrent un troisième alcool, isomère du bornéol, qu'ils appelèrent d'abord isobornéol, nom d'ailleurs fâcheux, car il existait déjà pour désigner les isomères stéréochimiques des bornéols. Ce nouvel alcool était caractérisé par sa volatilité plus grande et par la propriété de fournir un camphre liquide à la température ordinaire (46). Nous y reviendrons tout à l'heure.

Si on opère à 150-200°, l'essence de térébenthine fournit de plus en plus de terpilène inactif, tandis que l'acétate de terpilène disparait, ce qui démontre que, dans ces expériences, le terpilène provient de la scission dudit éther acétique en terpilène et acide acétique (46).

Des recherches de ce genre sont naturellement susceptibles de généralisation; on peut, d'un côté, changer les carbures, les prendre actifs ou inactifs, de l'autre, changer l'acide, employer celui-ci plus ou moins concentré, faire varier la température, les proportions. Bouchardat confia à Lafont une partie de ces recherches.

Mais l'action de l'acide benzoïque fut étudiée par eux deux. A 150° pendant cinquante heures, cet acide transforme l'essence de térébenthine française pour 1/10 en camphène, pour 1/3 en terpi-

lène, pour le reste en éther. La saponification de ces éthers ne donne plus de terpilénol, mais du bornéol gauche et cet alcool isomère, plus volatil, dextrogyre, auquel nous avons fait allusion et qui, dans ce mémoire, fut appelé isocamphénol. Comme, dans cet essai, le nouvel alcool se forme abondamment, il put être isolé à l'état sensiblement pur. On trouva qu'il fondait à 47°, au lieu que les bornéols fondent à 205°, et il parut que le camphre liquide qu'il engendrait ressemblait singulièrement à la fénolone ou fenchone que WALLACH avait extraite, en 1891, de l'essence de fenouil et LANDOLPH, antérieurement de l'essence d'anis (49-56).

En 1898, BOUCHARDAT et LAFONT complétèrent leurs données et établirent définitivement que leur isohornéol ou isocamphénol dextrogyre était bien l'alcool dextrogyre correspondant à une fenchone lévogyre, c'est-à-dire à un antipode optique de la fenchone naturelle tirée de l'essence de fenouil. Ils appelèrent ce nouvel alcool, alcool fenchylique ou fenchol, et en préparèrent les principaux dérivés (61).

On a dû anticiper ici sur d'autres travaux pour présenter d'un seul bloc ce qui avait trait à l'action des acides organiques sur l'essence de térébenthine française et pour aller plus vite dans l'exposé qui concerne d'autres térébenthènes ou pinènes.

Avec TARDY, aujourd'hui disparu, BOUCHARDAT répéta l'action des acides sur deux térébenthènes retirés par distillation fractionnée de diverses essences d'*Eucalyptus globulus* : l'un de ces térébenthènes était au moins aussi fortement dextrogyre qu'est lévogyre l'essence de pin maritime la mieux rectifiée; l'autre était inactif et représentait probablement un mélange équimoléculaire des térébenthènes droit et gauche (58). Avec l'acide formique à froid, on obtint, à partir du carbure dextrogyre, le terpilénol fortement dextrogyre, antipode de celui que LAFONT avait eu avec l'essence de térébenthine française; avec l'acide benzoïque, on eut du bornéol droit accompagné de son isomère gauche instable et naturellement, un fenchol lévogyre dont l'oxydation fournit, cette fois, le camphre identique à la fenchone de WALLACH ou camphre anisique de LANDOLPH. Le térébenthène inactif de l'eucalyptus, dans les mêmes circonstances, engendra toute la série de produits inactifs correspondant aux précédents.

Avec M. OLIVIÉRO, BOUCHARDAT étudia enfin l'action des acides acétique et formique plus ou moins dilués sur le térébenthène (51).

L'action de l'acide sulfurique sur les carbures terpéniques fut étudiée en collaboration avec LAFONT.

L'acide sulfurique mêlé à froid à vingt fois son poids d'essence

de térébenthine française s'y combine en presque totalité en donnant naissance à des produits sulfuriques neutres, à du cymène, à du terpilène et à des polymères. Les composés neutres, chauffés seuls, se résolvent en divers carbures, dont le térébène, et en camphénols; chauffés avec de la potasse alcoolique à 150°, ils se dédoublent en acides sulfoconjugués, carbures divers, bornéols et fenchol (42). Les sels de potassium des acides sulfoconjugués peuvent être scindés en deux fractions : l'une est le sel de potassium d'un éther sulfurique acide de bornéol, l'autre celui d'un éther sulfurique acide de fenchol dextrogyre, comme le démontre leur saponification en milieu acide (60).

Avec le citrène, les réactions sont différentes du tout au tout; il se forme surtout un dimère de ce carbure, le diterpilène ou colophène bouillant à 310-320°; la caoutchine donne les mêmes résultats (50).

Le camphène inactif n'entre que difficilement en réaction. La majeure partie reste inaltérée, une autre partie est transformée en éther oxyde de bornéol cristallisé, tandis qu'une troisième partie, enfin, est transformée en un éther sulfurique dont la distillation avec la vapeur d'eau engendre du bornéol inactif (57).

Cette connaissance approfondie des carbures terpéniques devait singulièrement faciliter à Bouchardat l'étude des composés complexes qui en dérivent ou en contiennent; en effet, ce savant put élucider quelques questions importantes.

C'est ainsi qu'il fit faire, avec M. Voiry, un grand progrès à l'étude du terpinol, ce liquide huileux, odorant, que la terpine engendre sous l'influence des acides étendus. Bouchardat et Voiry constatèrent d'abord qu'un fractionnement soigné scinde le terpinol en deux lots : l'un, très mobile, bouillant de 170 à 176° sous la pression ordinaire; l'autre très visqueux, passant de 130 à 135° sous 4 ctm. de mercure. Cette dernière portion avait déjà été isolée presque pure par Tilden, en 1879, puis par Tanret, en 1885; l'un et l'autre avaient reconnu que c'était un monohydrate de térébenthène, mais ne l'avaient pas obtenue solide; en l'amorçant avec un cristal de terpilénol de caoutchine, Bouchardat et Voiry la virent cristalliser : c'est du terpilénol inactif. La portion inférieure est un mélange d'un carbure, le terpilène, et d'un composé de formule $C^{10}H^{18}O$, qui s'identifie avec le cinéol ou eucalyptol. Le terpinol contient donc un terpilène, du cinéol et un terpilénol (41, 44, 45).

On avait aussi appelé terpinol divers produits dérivés des terpènes, entre autres celui que l'on obtient en décomposant par la

potasse alcoolique le dichlorhydrate de terpilène. BOUCHARDAT et VOIRY ont montré que si le fractionnement se faisait entre les mêmes limites que celui du terpinol de terpine, les constituants étaient totalement différents : on y trouve du terpilène pur, sans cinéol, et un éther oxyde mixte de terpilénol et d'alcool éthylique, soit l'éthylterpilénol (47).

Un produit assez analogue à ce dernier, soit l'éthylhornéol, avait été obtenu accessoirement par BOUCHARDAT et LAFONT lors de la préparation du camphène actif par le monochlorhydrate de térébenthène et l'acétate de potassium fondu, dissous dans l'alcool concentré (40).

Dans le domaine des essences naturelles, BOUCHARDAT a montré, avec LAFONT, que l'essence de citron, à côté du citrène proprement dit contient un ou plusieurs térébenthènes lévogyres (33); avec M. VOIRY, que, dans les portions inférieures de l'essence d'aspic, il se trouve un peu de térébenthène dextrogyre et un produit plus abondant appelé d'abord spicol, qui s'identifie avec l'eucalyptol (43); avec M. OLIVIÉRO, que l'essence d'eucalyptus contient dans ses parties les plus volatiles des aldéhydes butylique, valérique et hexylique, des alcools éthylique et amylique, et d'autres produits que M. OLIVIÉRO étudia seul par la suite (54); avec TARDY, que, dans les portions liquides de l'essence d'anis de Russie, il y a de l'aldéhyde anisique, un peu d'acide anisique, du camphre anisique ou fenchone, de l'estragol, des carbures sesquiterpéniques et une acétone spéciale $C^{10}H^{12}O^2$ qui fut appelée acétone anisique et qui a été reconnue depuis comme étant l'anisylcétone (59).

Enfin BOUCHARDAT continua seul l'étude de l'essence d'aspic : il y caractérisa, en dehors des corps déjà cités, du camphène dextrogyre, du linalol, du camphre ordinaire, du bornéol, du terpilénol, du géranioi, un copahuvène et des traces d'autres produits indéterminés; il s'y trouve donc cinq isomères de formule $C^{10}H^{18}O$ (53,55). Antérieurement, BOUCHARDAT avait indiqué que le linalol de l'essence d'aspic chauffé avec l'anhydride acétique perdait son pouvoir rotatoire en s'éthérifiant et que cette éthérification conduisait non à l'acétate de linalyle, mais à l'acétate de géranyle, de la même façon que le licaréol de licari-kanali s'étant changé en licarhodol, entre les mains de M. BARBIER (52).

Ajoutons que, comme corollaires, LAFONT, VOIRY, OLIVIÉRO et TARDY élucidèrent isolément de nombreux problèmes rentrant dans le programme que s'était tracé leur maître.

J'ai exposé les travaux de BOUCHARDAT sans écrire aucune de

ces formules développées qui ornent si largement la chimie des terpènes ; en cela, je n'ai fait que me conformer à ses mémoires originaux où l'on n'en trouve aucune. En effet, BOUCHARDAT fut d'une fidélité inaltérable à cette notation spéciale, dite équivalentaire, que BERTHELOT avait opposée à la notation atomique, notation qui ne comportait pas les arrangements d'atomes que le progrès de la science a rendus nécessaires. Alors même que BERTHELOT avait abandonné sa notation en 1891, et que ses meilleurs partisans l'avaient bientôt délaissée à leur tour, BOUCHARDAT en garda le culte jusqu'à ses derniers écrits chimiques. Ceci est d'autant plus piquant que BOUCHARDAT, en 1869, alors chez WURTZ, avait débuté par l'emploi de la notation atomique.

BOUCHARDAT a jugé inutile d'exprimer par des formules détaillées les nombreuses transformations qu'il savait mieux que tout autre provoquer et observer dans cette série terpénique, si riche en imprévu; s'il faut bien reconnaître que cela importait relativement peu à la fécondité de ses méthodes et à la valeur des résultats obtenus par des moyens toujours simples, il est cependant juste de dire que la constitution des corps, comme nous l'entendons aujourd'hui, n'a jamais été abordee par lui et ne saurait se déduire de ses recherches. Quoiqu'il en soit, il est incontestable que l'hydratation des terpènes et la polymérisation de l'isoprène, pour ne retenir que deux points des travaux ci-dessus exposés, sont des acquisitions de premier ordre dont les développements théoriques et pratiques ont acquis une importance considérable.

---

# LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

## de G. BOUCHARDAT

---

ABRÉVIATIONS.

*C. R.* = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
*Bull.* = Bulletin de la Société chimique de Paris.
*Ann. Ch. et Phys.* = Annales de Chimie et de Physique.
*J. de Ph. et de Ch.* = Journal de Pharmacie et de Chimie.

Les chiffres entre crochets [ ] indiquent les séries; les chiffres gras, les tomes; les chiffres ordinaires qui suivent, la page; les derniers, en italique, l'année. Les astériques indiquent les pages des communications verbales.

---

1. Faits pour servir à l'histoire de l'urée. — Thèse de doctorat en médecine. Paris, avril 1869. — *Bull.* [2] **11**, 353*; *1869*.
2. Nouvelle synthèse de la guanidine. — *C. R.*, **69**, 963; *1869*.
3. Sur la cinchonine. — *Bull.* [2], **12**, 82*; *1869*.
4. Sur la production artificielle de la dulcite. — *C. R.*, **73**, 199; *1871*; *Bull.* [2], **15**, 21; *1871*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **14**, 260; *1871*.
5. Sur la présence de sucre de lait dans un végétal. — *C. R.*, **73**, 462; *1871*, *Bull.* [2], **16**, 7*, 36; *1871*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **14**, 347; *1871*.
6. Sur la transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques. — *C. R.*, **73**, 1008; *1871*; *Bull.* [2], **16**, 7*, 38; *1871*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **14**, 424; *1871*
7. Des éthers acétiques de la dulcite. — *C. R.*, **74**, 665; *1872*; *Bull.* [2], **17**, 194, 242*, *1872*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **15**, 375; *1872*.
8. Transformation de l'acétone en dihydrure de propylène. — *C. R.*, **74**, 809; *1872*; *Bull.* [2], **17**, 197; *1872*.
9. Sur une nouvelle classe de combinaisons de la dulcite avec les hydracides. — *C. R.*, **74**, 866; *1872*; *Bull.* [2], **17**, 391, 433*; *1872*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **15**, 440; *1872*.
10. Combinaisons neutres de la dulcite avec les hydracides. — *Bull.* [2], **17**, 391, 433*; *1872*,
11. Sur une nouvelle base organique dérivée des sucres. — *C. R.*, **74**,

1406; *1872; Bull.* [2], **17**, 433*, 539; *1872*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **16**, 193; *1872*.

12. Sur les dérivés benzoïques do la dulcite. — *Bull.* [2], **18**, 115; *1872*.

13. Recherches sur la dulcite et les sucres en général. Thèse pour le doctorat ès sciences. Paris, juillet 1872. *Ann. Ch. et Phys*; [4], **27**, 68-109; 145-210; *1872*.

14. Sur les combinaisons neutres de la mannite avec les hydracides. — *C. R.*, **75**, 1187, *1872; Bull.* [2], **19**, 199; *1872*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **17**, **127**; *1873*.

15. Sur le pouvoir rotatoire moléculaire de la quinine et de cinchonine. — *Bull.* [2], **20**, **15**; *1873*.

16. De la mannite et de ses éthers. — Thèse pour le titre de pharmacien; Paris, juin 1873.

17. De la production du pouvoir rotatoire dans les dérivés de la mannite. — *C. R.*, **76**, 1550; *1873*.

18. Sur les alcools contenus dans les eaux sures des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique des glucoses. — *C. R.*, **78**, 1145; *1874*. — *J. de Ph. et de Ch.* [4], **20**, **193**; *1874*.

19. Sur le pouvoir rotatoire de la mannite. — *C. R.*, **80**, 120, *1875*. *J. de Ph. et de Ch.* [4], **21**, 404, *1875*.

20. Études sur la mannite. — *Ann. Ch. et Phys.* [5], **6**, 100-135; *1875*.

21. Sur les produits de distillation du caoutchouc. — *Bull.* [2], **24**, 108; *1875*.

22. Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique. — *C. R.*, **80**, **1446**; *1875*. — *Bull.* [2], **24**, **111**; *1875*; *J. de Ph. et de Ch.* [4], **22**, **118**; *1875*.

23. Sur le pouvoir rotatoire de la mannite et de ses dérivés. — *C. R.*, **84**, **34**; *1877*.

24. Transformation du valérylène en terpilène. — *C. R.*, **87**, 654, *1878*. — *Bull.* [2], **33**, **24**; *1880*.

25. Sur la transformation de l'acide tartrique en acides glycolique et pyruvique. — *C. R.*, **89**, 99; *1879*.

26. Sur l'identité de l'hydrate d'isoprène et de caoutchine avec la terpine. — *C. R.*, **89**, 361; *1879*.

27. Action des hydracides sur l'isoprène; reproduction du caoutchouc. *C. R.*, **89**. 1117; *1879*.

28. Sur la transformation de l'amylène et du valérylène en cymène et en carbures benzéniques. — *C. R.*. **90**, **1560**; *1880*.

29. Sur les dérivés chlorés de la strychnine (en commun avec Richet). — *C. R.*, **91**, **990**; *1880*. — *J. de Ph. et de Ch.* [5], **3**, 165; *1881*.

30. Action de l'acide sulfurique sur l'amylène bromé. — *C. R.*, **93**, **316**; *1881*.

31. Sur le glycol; solidification, préparation. — *C. R.*, **100**, 452; *1885*. — *J. de Ph. et de Ch.* [5], **11**, **417**; *1885*.
32. Sur le glycol monochlorhydrique. — *C. R.*, **100**, 453, *1885*. — *J. de Ph. et de Ch.* [5], **11**, 418; 1885.
33. Sur l'essence de citron (en commun avec Lafont). — *C. R.*, **101**, 383; *1885*.
34. Sur la transformation de l'essence de térébenthine en un terpilène actif en commun avec Lafont). — *C. R.*, **102**, 50, *1886; Bull.* [2], **45**, 167; *1886*.
35. Sur une nouvelle synthèse d'un bornéol inactif (en commun avec Lafont). — *C. R.*, **102**, 171; *1886; Bull.* [2], **45**, 164, *1886*.
36. Sur l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine (en commun avec Lafont). — *C. R.*, **102**, 318; *1886; Bull.* [2], **45**, 291; *1886*.
37. Formation d'alcools monoatomiques dérivés de l'essence de térébenthine (en commun avec Lafont). — *C.R.*, **102**, **433**; *1886*. — Synthèse d'un terpilénol actif et de deux camphénols actifs au moyen de l'essence de térébenthine (même mémoire que le précédent). — *Bull.* [2]. **45**, 295; *1886*.
38. Sur la synthèse d'un terpilénol inactif (en commun avec Lafont). *C. R.*, **102**, 1555; *1886; Bull.* [2], **46**, **199**; *1886; J. de Ph. et de Ch.* [5], **14**, 119; *1886*,
39. Action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française et sur divers carbures isomériques. Synthèse de bornéols et de terpilénols (en commun avec Lafont). — *Ann. Ch. et Phys.* [6], **9**, 507-534; *1886*.
40. Sur le camphène actif et l'éthylbornéol (en commun avec Lafont). — *C. R.*, **104**, 693; *1887; J. de Ph. et de Ch.* [5], **15**, 455; *1887; Bull.* [2], **47**, 488; *1887*.
41. Sur le terpinol (en commun avec M. Voiry). — *C. R.*, **104**, 996; *1887; Bull.* [2], **47**, **834***, 870; *1887; J. de Ph. et de Ch.* [5], **16**, 82, *1888; Ann. Ch. et Phys.* [6], **11**, 562-569; *1887*.
42. Action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine (en commun avec Lafont). — *C. R.*, **105**, **1177**; *1887*.
43. Sur l'essence d'aspic (en commun avec M. Voiry). — *C. R.*, **106**, 551; *1888*.
44. Sur le terpinol; reproduction artificielle de l'eucalyptol ou terpane (en commun avec M. Voiry). — *C. R.*, **106**, 663; *1888*.
45. Sur le terpinol (en commun avec M. Voiry). — *C. R.*, **106**, 1359; *1888; J. de Ph. et de Ch.* [5], **18**, 5; *1888*.
46. Action de la chaleur et de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française (en commun avec Lafont). — *Ann. Ch. et Phys.* [6], **16**,236-251; *1889*.
47. Sur les terpinols et le terpane (en commun avec M. Voiry). — *Ann. Ch. et Phys.* [6], **16**, 251-262; *1889*.
48. Transformation du terpilène en un menthène (en commun avec

LAFONT). — *C. R.*, **107**, 916; *1888: Bull.* [3], **1**, 8; *1889*; *J. de Ph. et de Ch.* [5]. **19**, 145; *1889*.

49. Action de l'acide benzoïque sur l'essence de térébenthine (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **113**, 551; *1891; J. de Ph. et de Ch.* [5], **25**, 5, *1892*.
50. Action de l'acide sulfurique sur le citrène (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **115**, 1083; *1892; J. de Ph. et de Ch.* [5], **27**, 49; *1893*.
51. Action de l'acide acétique et de l'acide formique sur le térébenthène (en commun avec M. OLIVIÉRO). — *C. R.*, **116**, 257; *1893; Bull.* [3]. **9**, **364**; *1898*.
52. Action de l'anhydride acétique sur le linalol; transformation en géraniol. — *C. B.*, **116**. 1253; *1893*.
53. Sur l'essence d'aspic (Lavandula spica). — *C. R.*, **117**, **53**; *1893*.
54. Sur l'essence d'eucalyptus (en commun avec M. OLIVIÉRO). — *Bull.* [3], **9**, 429, *1893*.
55. Présence du camphène dans l'essence d'aspic. — *C. R.*, **117**, **1094**; *1893*; *Bull.* [3], **11**, 147; *1894*.
56. Sur les bornéols de synthèse (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **118**, 248; *1894; Bull.* [3], **11**, 269; *1894; J. de Ph. et de Ch.* [5], **29**, **223**; *1894*.
57. Action de l'acide sulfurique sur le camphène (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **119**, 85; *1894; Bull.* [3], **11**, 902; *1894; J. de Ph. et de Ch.* [5], **30**, 385; *1894*.
58. Sur les alcools dérivés d'un térébenthène droit, l'eucalyptène (en commun avec TARDY). — *C. R.*, **120**, 1417; *1895; Bull.* [3], **13**, 765; *1895*.
59. Sur l'essence d'anis de Russie (en commun avec TARDY). — *C. R.*, **122**, 198, 264; *1896; Bull.* [3], **15**, 612; *1896; J. de Ph. et de Ch.* [6], 3, 400; *1896*.
60. Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **125**, 111; *1897; J. de Ph. et de Ch.* [6], **6**, 193; *1897*.
61. Sur les isobornéols de synthèse; leur identité avec les alcools fenoïliques (en commun avec LAFONT). — *C. R.*, **126**, 755; *1898*.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUILLET 1919.

*Présidence de* M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. E.-CH. PRINS, directeur de la Société anonyme Stikstofbinding industrie Nederland, à Dordrecht (Hollande).

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

*Etudes de photochimie*, de Victor Henri.

Le premier numéro de l'*Aéronautique*, revue mensuelle.

M. le Président annoncé à la Société la nomination au grade de Chevalier de la Légion d'honneur, à titre militaire, de trois de nos membres : MM. HÉRISSEY, pharmacien-major de 1re classe, FREUNDLER, sous-lieutenant d'infanterie, et TERROINE, sergent, secrétaire de l'Inspection des études du Matériel chimique de guerre.

*Germination et formation de la chlorophylle chez les plantes phanérogames dans une atmosphère complètement dépourvue d'anhydride carbonique.*

M. BARBIERI expose à la Société les expériences qui lui permettent de conclure que certaines plantes peuvent germer et se développer dans une atmosphère dépourvue de $CO^2$.

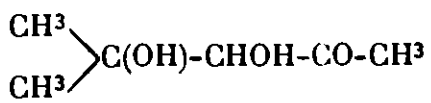
*Dosage de l'azote dans les celluloïdes et les poudres stabilisées.*

MM. NICOLARDOT et VOURLOUD montrent que la nitrocellulose entre en réaction avec le camphre en milieu sulfurique et qu'il en résulte

une cause d'erreur dans le dosage de l'azote au nitromètre. Aussi est-il nécessaire de doser l'azote sur la matière précipitée par la benzine de la dissolution acétonique du celluloïd. La diphénylamine, comme le camphre, fausse le dosage de l'azote dans les poudres stabilisées; 1 0/0 de diphénylamine abaisse de 0,7 0/0 la teneur en azote.

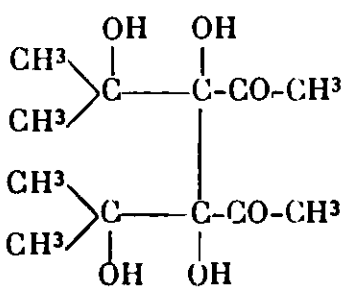
*Sur le glycol cétonique dérivé de l'oxyde de mésityle.*

MM. Pastureau et Ch. Launay ont étudié les relations qui existent entre le composé cristallisé F. 123° obtenu par Wolffenstein en 1895, dans l'action de l'eau oxygénée concentrée sur l'oxyde de mésityle, et le glycol obtenu eu 1901 par Harries et Pappos dans l'action du permanganate de potassium sur cette acétone non saturée, conformément à la règle générale de Wagner. Ce glycol qui a pour formule :



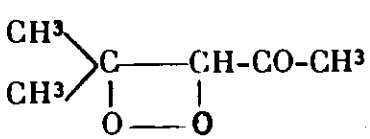
est un liquide visqueux, réduisant à froid le réactif cuprosodique ; $Eb_{19} = 109°$.

Wolffenstein avait donné au composé cristallisé la formule :

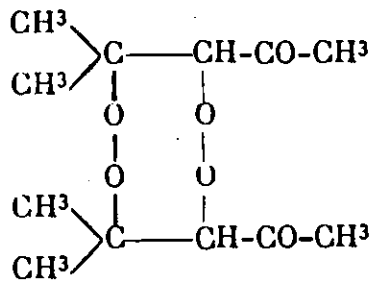


qui en fait en quelque sorte le dimère du glycol de l'oxyde de mésityle.

En réalité le composé cristallisé de Wolffenstein n'est pas un glycol, c'est un peroxyde dans lequel l'oxygène peroxydique est fixé sur la double liaison de l'oxyde de mésityle, conformément au schéma :

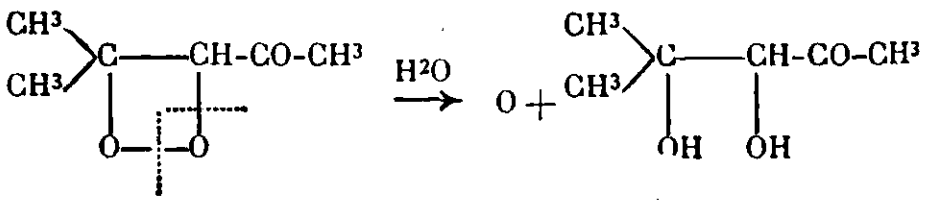


La détermination de la grandeur moléculaire, montre que cette formule doit être doublée de la façon suivante :



Ce composé déplace l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique dilué, et la réaction qui est quantitative permet le dosage de l'oxygène actif du peroxyde. Les chiffres trouvés répondent à ceux calculés à l'aide de la formule précédente.

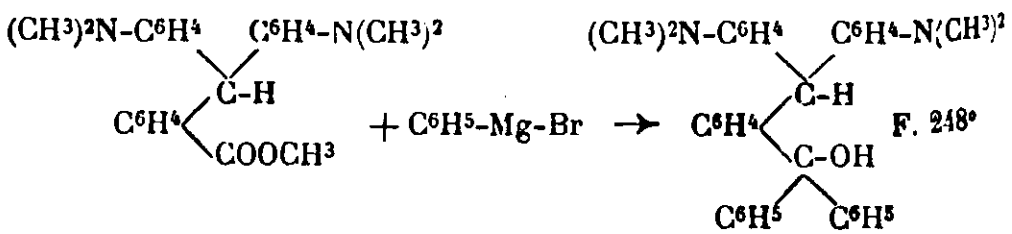
L'action de l'acide sulfurique dilué sur le composé cristallisé ne donne pas, comme l'avait cru Wolffenstein, de l'oxyde de mésityle et de l'eau oxygénée. Le produit est hydrolysé et donne le glycol cétonique de Harries, en même temps que l'oxygène peroxydique se dégage, conformément au schéma :



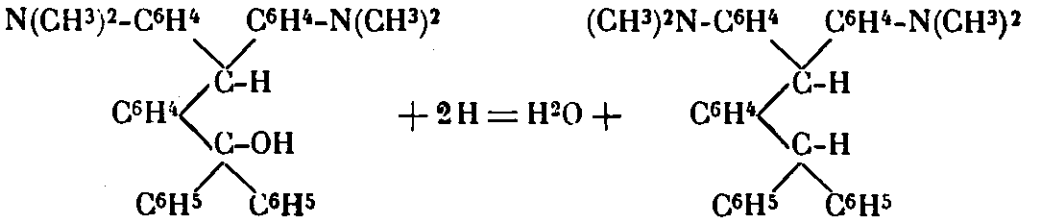
Le travail paraîtra dans le Bulletin.

### *Sur le vert malachite orthodiphénylbenzylé.*

M. Pérard a préparé la leucobase du vert malachite orthodiphénylbenzylé en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le diparatétraméthyldiaminotriphénylméthane ortho-carbonate de méthyle :

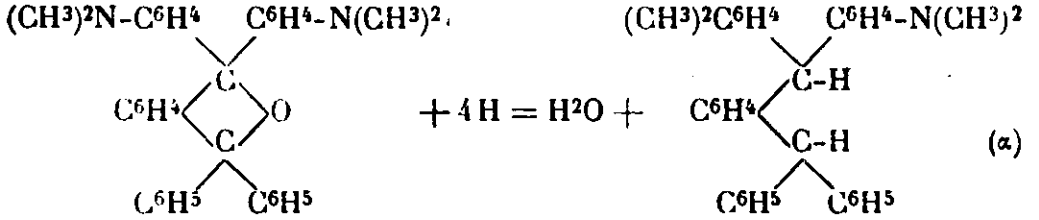


et en réduisant ensuite le carbinol obtenu dans cette réaction :



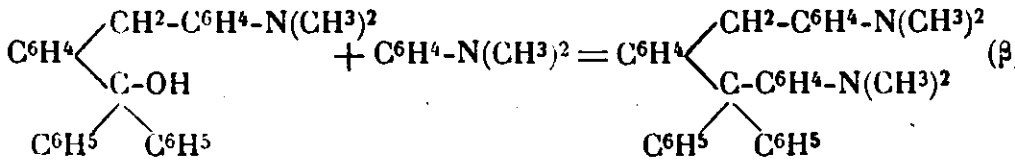
Cette leucobase avait déjà été obtenue par M. Pérard au cours de travaux antérieurs :

1° Par réduction du bis-*p*-diméthylaminophényl-α.α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane (1) :



(α)

2° Par condensation de l'*o*-(*p*-diméthylamino) benzyltriphényl-carbinol avec la diméthylaniline (2).

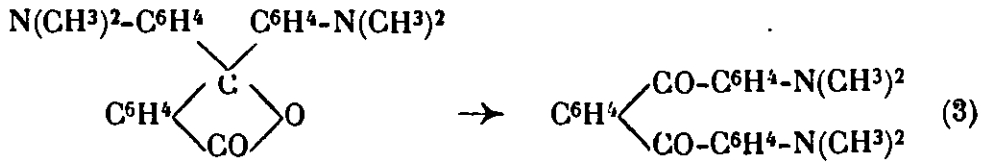


(β)

M. Pérard avait déjà été conduit par diverses considérations à admettre que la constitution de la leucobase du vert malachite orthodiphényldiazoté était représentée par la formule (α) et non par la formule (β) et par suite à admettre également par voie de conséquence qu'il s'était produit une transposition moléculaire dans la 2e réaction.

Le nouveau mode de préparation confirme en tous points cette manière de voir.

Il est à remarquer que la transposition moléculaire dont l'existence est ainsi confirmée est l'inverse de celle signalée par M. Haller et Guyot dans la transformation de la diméthylaniline-phtaléine en son isomère le tétraméthydiaminodibenzoylbenzène.



(3)

(1) *Ann. Chim.*, 9e série, t. 7, p. 388.
(2) *Ann. Chim.*, 9e série, t. 8, p. 36.
(3) *Ann. Chim. Phys.*, 8e série, t. 14, p. 317.

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## N° 59. — Rectification par condensation adiabatique sans expansion; par M. E. CHENARD.

(25.7.1919)

Dans les *Recherches rétrospectives sur l'art de la distillation*, de M. Dujardin, on peut voir à la page 62 le dessin très imparfait d'un curieux appareil du XVI^e siècle réunissant les trois éléments essentiels des appareils industriels modernes : la source des vapeurs, à la partie inférieure ; à la partie supérieure, un réfrigérant à reflux dont le dessin est d'une naïveté presque enfantine; entre les deux un conduit vertical très court, mais auquel le texte prête plusieurs aunes de longueur, portant en chapelet des *cavités* qui sont de véritables plateaux.

L'ascendance des colonnes à distiller se révèle ainsi comme des plus lointaines, et il n'y a pas moins de trois ou quatre siècles qu'a dû se poser la question de savoir si les condenseurs à reflux sont des *analyseurs*. D'un commun accord, on avait admis qu'ils remplissent assez bien ce rôle pour que tout le monde acceptât le nom de *déflegmateurs* donné à ces appareils.

A l'époque contemporaine, le condenseur à reflux a été déclaré déchu de ce rôle d'analyseur. Le constructeur allemand Pampe semble avoir été des premiers à lui dénier cette fonction. A l'en croire, les vapeurs mixtes d'eau et d'alcool se condensent telles quelles, sans modification dans leur composition, et l'enrichissement du titre de ces vapeurs par voie de condensation partielle est une pure hypothèse que ne confirme aucune expérience.

M. Barbet vint ensuite apporter son témoignage à l'appui de la même thèse. Dans son ouvrage de 1918 sur *la Rectification de l'air liquide* il consacre de longues pages à rappeler ses écrits antérieurs sur le même sujet, en les confirmant. Il déclare nettement que, si nous savons raffiner les liquides, nous ne savons pas raffiner les vapeurs, et il étend sans aucune restriction cette donnée fondamentale aux mélanges liquides d'oxygène et d'azote.

En 1917, M. Mariller, dans un ouvrage considérable : *La distillation fractionnée et la rectification*, avait déjà longuement plaidé

la même cause. La valeur en est à ses yeux tellement certaine qu'il n'hésite pas à déclarer, p. 106 :

... « Nous pourrons ensuite conclure que la condensation n'exerce et *n'exercera jamais* aucune action directe sur la concentration et l'analyse des vapeurs mixtes. »

Voici donc une doctrine bien nettement affirmée. Il faut d'ailleurs reconnaître qu'elle emprunte un fondement d'apparence solide à une technique des plus considérables et dont les résultats sont constants et certains.

Elle n'en est pas moins radicalement vicieuse. Les observations sur lesquelles elle s'étaie lui enlèvent toute valeur générale, parce qu'elles sont toutes empruntées à des appareils de même conception, où les vapeurs sont presque instantanément condensées dans leur presque totalité, dans des espaces réduits, au contact de surfaces métalliques violemment refroidies par des masses liquides constamment renouvelées. Ces appareils ne résolvent pas le problème du fractionnement par condensation, la chose est certaine. Mais on n'en peut rien conclure de plus et il n'en résulte nullement que ce problème soit insoluble. La prétention d'établir des principes généraux sur des observations aussi étroitement limitées apparait à priori comme une grave imprudence.

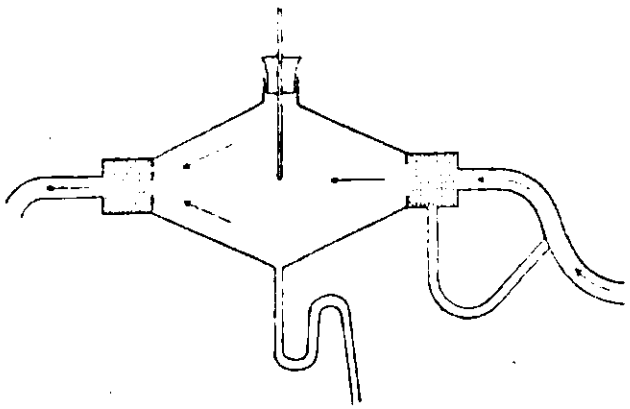
La pratique élémentaire de la distillation de l'alcool révèle comme une loi invariable que les séparations ne s'obtiennent, par vaporisation, que par une élévation lente de la température du liquide traité. Pour épuiser l'alcool contenu dans une solution, il faut que la masse traitée passe par toutes les températures intermédiaires entre son point d'ébullition et celui de l'eau bouillante.

Inversement, il est logique de supposer que si l'on soumet à un refroidissement lent et gradué une masse de vapeurs mixtes d'un titre quelconque, on en tirera des condensations fractionnaires de titre croissant. On ne peut même assigner de limite certaine à l'opération que le titre de 97 vol. pour la vapeur et le liquide finals, c'est-à-dire, dans les conditions normales, la température de 78°,6. Dans un très grand nombre de cas, la condensation fractionnée apparait ainsi comme un moyen parfait, beaucoup plus commode que la vaporisation, d'étendre la gamme des températures et de réaliser des séparations extrêmes. Telle est du moins la conception à première vue logique et que l'on peut formuler à priori. On verra plus loin qu'elle est fort aisément vérifiable.

Cependant, un phénomène parasite très important, le phénomène du primage, vient gêner la solution pratique du problème. On sait que la vapeur d'eau peut transporter jusqu'à 30 0/0, en

poids, de liquide à l'état vésiculaire. Or à l'état de vapeur, l'eau est d'une extrême légèreté, tandis que le liquide est relativement dense. Les vapeurs d'alcool sont au contraire très denses, et le liquide bouillant relativement léger. On peut donc supposer que les vapeurs d'alcool, ou riches en alcool, sont aptes à entraîner une proportion de liquide pouvant très largement dépasser 30 0/0. Dès lors, à défaut d'une filtration énergique, la condensation partielle de ces vapeurs peut ne donner lieu qu'à des séparations sans grande efficacité.

En partant de ces données théoriques, j'ai procédé sur des appareils de dispositions très variées, à un grand nombre d'expériences qui m'ont toujours donné des résultats de même ordre et très concluants. Je me suis arrêté en définitive à l'appareil d'étude représenté ici. C'est une ampoule, de 200 cc. environ de capacité.



en cuivre de 1 mm. d'épaisseur, formée de deux troncs de cône accolés par leur base, et dans laquelle les vapeurs circulent entre une petite chaudière et son réfrigérant. Avant l'admission dans l'ampoule, les vapeurs sont filtrées par une série de tamis métalliques serrés en matelas de 15 mm. environ d'épaisseur. Elles s'y débarrassent du liquide transporté à l'état vésiculaire, qui s'écoule à travers les tamis, et qui est rétrogradé dans le conduit d'amenée. A la sortie de l'ampoule au contraire, les liquides retenus par un deuxième dispositif semblable retombent dans l'ampoule, où ils se mêlent au ruissellement des parois, pour être évacués par un siphon qui permet ainsi de recueillir et d'examiner après refroidissement les condensations formées dans l'ampoule et non ailleurs.

Dans les conditions habituelles des opérations, il faudrait des appareils d'une sensibilité parfaite pour enregistrer quelque différence entre la tension des vapeurs admises dans l'ampoule et la

tension à la sortie, et cette différence pourrait au plus se chiffrer par quelques millimètres d'eau. Or ces condensations sont toujours d'une extrême abondance, quelque précaution que l'on prenne pour éviter tout refroidissement extérieur. Le travail fourni par les vapeurs contre la pression extérieure, cause initiale du refroidissement interne et de la condensation concomitante, ne s'accompagne donc nullement d'une détente, c'est-à-dire d'une augmentation de volume. C'est le phénomène opposé qui se produit. Il y a contraction de la masse, et le phénomène n'est possible que grâce à l'afflux continu des vapeurs montant de la chaudière.

Ce phénomène parait n'avoir pas encore été catalogué, sa réalité n'est pourtant pas douteuse et le travail mécanique des vapeurs, qui dans des conditions semblables serait d'un rendement économique déplorable s'il constituait le but même de l'opération, fournit au contraire, dans les opérations de distillation, le résultat le plus avantageux que l'on puisse imaginer. Ce résultat, c'est le fractionnement par condensation, ajouté au fractionnement par vaporisation sans supplément appréciable au minimum d'énergie exigé par celui-ci.

On constate, avec l'appareil représenté plus haut, que les vapeurs qui le traversent, d'un poids total P, se séparent de façon continue en deux fractions : la portion $p$ qui se condense et qui est évacuée par le petit siphon. La portion P-$p$ recueillie au réfrigérant est constituée par la masse qui a traversé l'appareil sans s'y condenser. En notant le rapport $\frac{p}{P}$ et les titres respectifs des fractions $p$ et P-$p$ on a les éléments essentiels d'appréciation de l'importance des phénomènes.

J'indiquerai tout d'abord les résultats obtenus au cours d'une

| Rapport $\frac{p}{P}$. | Titre de $p$. | Titre de $P - p$. | Titre correspondant d'après Sorel. |
|---|---|---|---|
| 0.25 | 94.5 | 95.0 | 94.9 |
| 0.23 | 91.0 | 92.4 | 92.5 |
| 0.32 | 88.3 | 90.5 | 90.8 |
| 0.32 | 83.8 | 89.4 | 88.4 |
| 0.19 | 79.2 | 87.8 | 86.1 |
| 0.34 | 78.1 | 87.5 | 85.6 |
| 0.23 | 56.6 | 81.9 | 77.0 |
| 0.15 | 25.4 | 65.1 | 68.0 |
| 0.13 | 9.5 | 35.8 | 49.7 |
| 0.26 | 2.2 | 17.0 | 19.2 |

première série d'expériences dans lesquelles l'appareil n'était pas protégé contre le refroidissement extérieur. La dernière colonne

indique les titres qui, dans la table de Sorel, correspondent pour les vapeurs au titre relevé dans chaque expérience pour le liquide condensé.

Malgré de très larges variations dans la valeur du rapport $\frac{p}{P}$, la correspondance des titres des vapeurs et des liquides se rapproche beaucoup de la correspondance trouvée par Sorel dans le processus inverse de la vaporisation. Il y a cependant exception pour les titres les plus faibles. On en verra plus loin l'explication.

Voici maintenant les résultats obtenus au cours d'une deuxième série d'expériences, l'appareil étant soigneusement isolé par une première enveloppe de fort carton ondulé, autour de laquelle était enroulé en spires serrées un fort boudin de bourre de soie de $0^m,04$ environ de diamètre. La protection ainsi obtenue contre le refroidissement extérieur, si elle n'est pas absolue, est tout au moins d'une très grande efficacité.

| Rapport $\frac{p}{P}$. | Titre de $p$. | Titre de $P - p$. | Titre correspondant d'après Sorel. |
|---|---|---|---|
| 0.095 | 94.2 | 95.3 | 94.7 |
| 0.12 | 93.7 | 94.2 | 94.3 |
| 0.20 | 91.3 | 93.5 | 92.8 |
| 0.245 | 90.4 | 91.9 | 92.1 |
| 0.12 | 90.5 | 92.2 | 92.2 |
| 0.16 | 89.4 | 90.8 | 91.4 |
| 0.18 | 86.4 | 89.6 | 89.8 |
| 0.16 | 82.5 | 88.5 | 87.8 |
| 0.11 | 80.1 | 87.0 | 86.5 |
| 0.10 | 76.0 | 85.3 | 84.5 |
| 0.08 | 74.8 | 86.1 | 84.0 |
| 0.13 | 72.0 | 84.1 | 82.7 |
| 0.15 | 68.4 | 84.1 | 81.2 |
| 0.13 | 62.9 | 81.7 | 79.2 |
| 0.14 | 55.0 | 80.6 | 76.5 |
| 0.06 | 55.8 | 80.9 | 76.6 |
| 0.07 | 44.3 | 77.2 | 73.2 |
| 0.085 | 43.2 | 76.0 | 72.9 |
| 0.13 | 36.4 | 70.7 | 71.0 |
| 0.09 | 23.3 | 67.1 | 67.5 |
| 0.095 | 21.1 | 52.2 | 66.6 |
| 0.010 | 13.9 | 42.4 | 59.3 |
| 0.08 | 4.7 | 18.1 | 34.4 |

Ces expériences n'avaient point pour but de déterminer avec précision la loi de correspondance exacte entre les titres des liquides et des vapeurs. Je tenais uniquement à vérifier l'exis-

tence même de cette loi. J'ai donc opéré dans des conditions très variables. Dans certains cas, le liquide soumis à l'ébullition était un mélange très pur d'eau distillée et d'alcool ; dans d'autres, des mélanges riches en impuretés de tête ou de queue. Certaines opérations, à titre élevé notamment, n'ont mis en jeu que des masses de 1000 à 1500 cc. de liquide, avec vaporisation de 30 à 45 0/0 de ce liquide. D'autres, et particulièrement pour les titres faibles, ont engagé jusqu'à 3400 cc. de liquide, dont 15 à 18 0/0 seulement étaient vaporisés. Dans ces derniers cas, la variation des titres entre le commencement et la fin de l'opération est toujours très considérable, et la synthèse réalisée en réunissant les vapeurs ou les condensations, d'un bout à l'autre de l'opération, fausse complètement la loi de correspondance entre les titres des liquides et des vapeurs.

De tout ce qui précède il me parait résulter avec une grande certitude :

1° Que la loi de correspondance entre les titres des liqudies et des vapeurs en présence, dans un processus rationnel de condensation, est sinon identique à la loi du fractionnement par vaporisation, du moins très voisine de cette dernière ;

2° Que le procédé d'enrichissement des vapeurs par voie de condensation partielle, loin d'être illusoire ainsi que l'affirme toute une école de techniciens, et non des moindres, est au contraire susceptible de rendre des services d'autant plus marqués qu'il est de la plus extrême simplicité.

On ne jugera sans doute pas inutile que je souligne ici par un exemple simple la portée pratique du procédé ainsi défini. Soit à cencentrer 100 parties en poids de vapeur mixte prise au titre pondéral de 35 0/0 pour l'amener au titre de 64. La vapeur émise de façon constante par une source continue traverse une série d'appareils tels que celui précédemment décrit, et l'on admet pour fixer les idées que dans chacun elle abandonne 12 0/0 de condensation, en se modifiant comme l'indique la table de Sorel. On aura la série de transformations suivante :

| Poids et titres successifs des vapeurs. | | | | Poids et titres successifs des condensations. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100.00 | parties à | 35.00 | pond. | 12.00 | parties à | 5.50 | pond. |
| 88.00 | — | 37.88 | — | 10.56 | — | 6.27 | — |
| 77.44 | — | 43.46 | — | 9.29 | — | 8.00 | — |
| 68.15 | — | 48.40 | — | 8.18 | — | 9.70 | — |
| 59.97 | — | 53.58 | — | 7.20 | — | 12.00 | — |
| 52.77 | — | 59.30 | — | 6.34 | — | 17.94 | — |
| 46.43 | — | 64.90 | | | | | |

Le résultat sera atteint par la condensation fragmentaire de 54 0/0 environ du poids initial, et l'on obtiendra en même temps six fractions liquides bouillantes et susceptibles d'émettre, à leur tour, des vapeurs beaucoup plus riches que la vapeur initiale.

C'est très exactement le rendement théorique maximum résultant de la table de vaporisation de Sorel. Dans son Traité de distillation et rectification industrielles, Sorel a indiqué (p. 128 et suiv.) comment ce rendement théorique peut être calculé en inversant les formules dues à Duclaux pour l'établissement de la loi de vaporisation.

Un auteur récent donne l'expression graphique de la méthode, qui lui fournit précisément dans l'exemple choisi le résultat indiqué plus haut. Mais, sacrifiant à l'esprit de système de son école, il croit devoir aussitôt mettre en échec la valeur de la théorie rationnelle. Il pense y parvenir en posant une équation du premier degré dans laquelle il introduit l'hypothèse que les phénomènes sont gouvernés par la simple arithmétique, et non par une loi naturelle. Cette équation lui rend, naturellement, un résultat largement différent du résultat rationnel, qu'il oppose à celui-ci.

On voit combien les notions sûres, dérivées de l'observation élémentaire, diffèrent des règles qui en la matière prévalent dans la technique industrielle. Ces dernières sont à rejeter, avec les méthodes qui les ont inspirées, et dont le vice originel n'est pas douteux.

Cognac, le 16 juillet 1919.

## N° 60. — Sur la distillation des solutions aqueuses de monochlorhydrine du glycol; par MM. J. BANCELIN et G. RIVAT.

(2.7.1919)

Jusqu'à ces dernières années, l'anomalie que l'on constate dans la distillation des solutions aqueuses de monochlorhydrine du glycol n'avait été signalée nulle part, à notre connaissance, dans la littérature chimique. Nous nous sommes occupés en janvier 1918 d'élucider cette question et la publication d'expériences entreprises sur le même sujet par M. Gomberg, aux Etats-Unis en avril et par M. Razous, du Laboratoire de M. le Professeur Delépine, en août de la même année, nous ont engagé à déposer immédiatement les résultats essentiels de nos recherches (1).

(1) Rapport adressé à l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques de guerre, le 20 août 1918.

Avant la publication de ces expériences, on s'était toujours contenté de considérer la monochlorhydrine du glycol comme entraînable par la vapeur d'eau. MM. Razous et Gomberg ont étudié, tout comme nous, de plus près ce phénomène et les résultats de nos expériences, ainsi qu'on le verra, confirment en partie les leurs, bien que les chiffres trouvés par nous pour le pourcentage du mélange distillant à point fixe, soient quelque peu différents.

Nous avons d'autre part essayé de déterminer s'il y avait lieu d'envisager le mélange à point d'ébullition minimum comme un hydrate défini et c'est l'ensemble de nos expériences qui viennent en complément des travaux de ces auteurs que nous nous proposons d'exposer ici.

Les points d'ébullition donnés pour la monochlorhydrine du glycol oscillant entre 128-132° sous la pression ordinaire, et ce corps étant soluble en toutes proportions dans l'eau, le système monochlorhydrine + eau devrait normalement se comporter comme un mélange à point d'ébullition maximum, si toutefois il ne donnait pas lieu à la formation d'hydrates stables à la distillation, comme cela a été constaté pour certains corps et en particulier pour la pyridine.

C'est dans le but de déterminer d'une part, si au cours de la distillation d'un tel mélange on se trouvait en présence d'un hydrate défini, et d'autre part comment on devrait industriellement conduire la distillation, en vue de la concentration de la solution aqueuse monochlorhydrine, que nous avons effectué la série des expériences suivantes.

## I. — Distillation de la solution aqueuse industrielle de monochlorhydrine du glycol.

Nous avons opéré sur 1 kilogr. de solution à 20,3 0/0 de monochlorhydrine que la maison Nadal et Desparmet avait eu l'obligeance de mettre à notre disposition (1).

La distillation a été effectuée avec une colonne Vigreux à 8 plateaux, munie d'un thermomètre à longue tige, gradué en 1/2 degré et permettant très aisément de lire le 1/5 de degré.

Dans ces conditions et sous 748 mm. l'eau distillait à 97°,75 (non corrigé). Un kilog. de solution aqueuse de monochlorhydrine,

(1) La maison Nadal et Desparmet prépare la monochlorhydrine par action de l'acide hypochloreux sur l'éthylène, l'éthylène étant obtenu lui-même par déshydratation catalytique de l'alcool.

additionnée de 15 0/0 de sel marin, a donné à la distillation les fractions suivantes dont nous avons déterminé le pourcentage en produit pur par les dosages de chlore (1).

| Températures de distillation sous 748 mm. | Poids des distillats. | Teneur en Cl 0/0. | Composition du distillat $CH^2Cl-CH^2OH$. | $H^2O$. |
|---|---|---|---|---|
| | gr | | (2) | |
| Entre 20 et 95° ..... | 46 | » | » | » |
| 95-95°2; 95°5 ..... | 265 | 18.50 | 41.96 | 58.14 |
| 95,5-95°75..... | 74 | 16.83 | 38.60 | 61.40 |
| 95,75-96°..... | 54 | 14.36 | 32.50 | 67.50 |
| 96-96°25..... | 37 | » | » | » |
| 96,25-96°5..... | 32 | » | » | » |
| 96,5-96°75.... ..... | 18 | 8.83 | 20.02 | 79.98 |
| 96,75-97°..... | 21 | » | » | » |
| 97-97°25..... | 23,9 | 5.26 | 11.93 | 88.07 |
| 97,25-97°5..... | 37,5 | » | » | » |
| 97,5-97°75..... | 50 | 1.23 | 2.70 | 97.30 |

Au début de la distillation, il passe un mélange d'eau, d'aldéhyde, de bichlorure d'éthylène et de monochlorhydrine du glycol. L'aldéhyde provenant de l'éthylène employé et le bichlorure d'éthylène de la fixation du chlore sur l'éthylène.

On a achevé la distillation à 97°,75, point de distillation (non corrigé) de l'eau dans ces conditions d'expériences. Le résidu, saturé de carbonate de potasse, ne laissait plus séparer de monochlorhydrine d'une façon sensible.

La portion principale (95°-95°,2; 95°,5) a été soumise à un nouveau fractionnement dans le même appareil sous 771 mm. On a pu séparer encore quelques grammes de liquide distillant entre 92°,2 et 96° et possédant une légère odeur d'aldéhyde ; le reste passant intégralement à 96°-96°,2 sous 771 mm. (l'eau distillant dans les mêmes conditions à 98°,2).

La fraction 92,2-93° titrait..... 17.46 0/0 de chlore
— 96-96°2 — ..... 18.46 —

(1) Les dosages du chlore ont été effectués par la méthode Charpentier sur les liqueurs obtenues par hydrolyse du produit à 100° en vase fermé en présence d'une solution de soude à 10 0/0.

(2) Mélange d'aldéhyde, de bichlorure d'éthylène, de monochlorhydrine et d'eau.

Cette dernière fraction représenterait donc la teneur maxima en monochlorhydrine, soit 42 0/0 de $CH^2Cl-CH^2OH$ et 58 0/0 d'eau. Sur ce point, nos résultats sont identiques à ceux donnés par M. Razous, mais diffèrent légèrement de ceux de M. Gomberg, qui trouve pour ce mélange une teneur de 42,5 0/0 de monochlorhydrine et de 57,5 d'eau. En réalité, comme nous le verrons plus loin, le chiffre de chlore que nous trouvons est sans doute légèrement relevé par la présence d'un produit plus chloré, vraisemblablement le bichlorure d'éthylène, qui serait énergiquement retenu par la monochlorhydrine.

La fraction distillant à point fixe possède une densité de D 0/4 = 1,1046 et se congèle vers —12°. Si l'on soumet cette portion à un nouveau fractionnement sous 50 mm., on constate qu'elle passe à une température sensiblement constante (35-36°) mais, comme il est très difficile de maintenir un vide rigoureusement fixe durant toute la distillation, nous avons séparé le distillat en trois fractions, dans lesquelles nous avons déterminé les teneurs respectives en chlore :

| | | Cl 0/0. |
|---|---|---|
| 1° Fraction | poids 10 0/0 | 17.45 |
| 2° — | 30 | 17.57 |
| 3° — | 80 | 17.75 |
| 4° Résidu | poids 30 | 20.35 |

Il semble donc que dans le vide il se produise une scission partielle puisque les trois distillats ont une teneur en chlore inférieure à celle du résidu.

## II. — Congélation de la fraction distillant a point fixe.

On fait congeler dans un flacon la fraction distillant à point fixe (95°,2-95°,5 sous 748 mm.) en évitant la prise complète en masse. On obtient, d'une part des cristaux, adhérents au flacon, que l'on égoutte rapidement, d'autre part une bouillie cristalline que l'on essore sur filtre, et enfin un liquide résultant de l'essorage des cristaux.

Ces différents produits isolés vers —12° titrent respectivement :

| | |
|---|---|
| 1° Pour les cristaux adhérents au flacon... | 18.48 % |
| 2° Pour les cristaux essorés sur filtre..... | 17.46 |
| 3° Pour le liquide..... | 19.20 |

Si l'on ne considère que les cristaux essorés sur filtre (ceux qui adhèrent au flacon, du fait de leur formation presque instan-

tanée ayant retenu une notable quantité du liquide par interposition, ce qui explique leur teneur en chlore identique à celle du mélange initial), on peut constater que la congélation sépare un mélange de monochlorhydrine et d'eau de composition identique à celle trouvée dans le cas de la distillation dans le vide où nous avons obtenu 17,57 0/0 de chlore comme moyenne des trois distillats.

Cette similitude n'est probablement qu'une coïncidence, mais il n'en reste pas moins vrai que les scissions observées soit par distillation sous pression réduite, soit par congélation, ne sont pas en faveur de l'existence d'un hydrate défini.

En ce qui concerne la proportion de monochlorhydrine rentrant dans le mélange à point d'ébullition minimum, nous avons vu que les teneurs réelles de chlore obtenues pouvaient être abaissées ou relevées par la présence de traces d'aldéhyde de bichlorure d'éthylène ou d'autres corps. Les divergences des résultats obtenus sur ce point par MM. Gomberg, Razous et nous-mêmes nous ont conduit à déterminer d'une façon précise la composition du mélange, en prenant, comme base de nos expériences, une monochlorhydrine sensiblement pure. Pour ce faire, nous avons préparé de la monochlorhydrine pure, refractionnée à plusieurs reprises à la pression ordinaire et dans le vide et offrant finalement les constantes suivantes :

| | |
|---|---|
| D/O..... | 1,231 |
| P. Eb..... | 130°5 sous 770 mm. |
| Cl 0/0..... | 43.71 (théorie 44.0) |

A l'aide de cette monochlorhydrine sensiblement pure, nous avons préparé des solutions aqueuses que nous avons soumises directement à la distillation.

## III. — Distillation des solutions aqueuses de monochlorhydrine sensiblement pure.

### 1° *Solution de Monochlorhydrine à 35 0/0.*

Les premiers centimètres cubes qui passent à 95,6-95°,7 sous 761 mm. titrent 18 0/0 de chlore (l'eau distillant dans ces conditions à 98°).

### 2° *Solution de monochlorhydrine à 25 0/0.*

Les premiers centimètres cubes distillés passent à 95°,6-95°,7 sous 760 mm. et la teneur en chlore trouvée est de 18 0/0.

3° Avec une solution de monochlorhydrine à 75,9 0/0 les premières gouttes distillant à 96° sous 770 mm. titrent 18,09 0/0 de chlore.

Il semble donc bien que dans ces conditions, les impuretés de la monochlorhydrine étant éliminées, la teneur en chlore du produit distillant à point fixe soit absolument constante, car en effet, une 4e distillation effectuée sur une nouvelle solution synthétique nous a donné, pour les premières gouttes distillées, 18,03 0/0 de chlore hydrolysable.

Comme l'on pouvait objecter que les petites quantités d'humidité qui se condense presque toujours dans les colonnes à distillation, même soigneusement séchées, pouvaient abaisser légèrement la teneur en chlore du premier distillat, nous avons refait des mélanges synthétiques à 30,35 0/0 (à partir d'une monochlorhydrine purifiée bouillant à 129-130° que nous avons distillés en ayant soin d'éliminer les premières gouttes du distillat passant à point fixe. Nous avons obtenu dans ces conditions les résultats suivants :

Mélange 35 0/0 (poids 61gr,2) recueilli 10 gr. passant à point fixe et titrant Cl 0/0 = 18,15.

Mélange à 30 0/0 (poids 67gr,7) recueilli 5gr,8 passant à point fixe et titrant Cl 0/0 = 17,93.

Ainsi qu'on peut le constater, les teneurs en chlore obtenues confirment bien les chiffres précédemment trouvés.

En résumé, sur 6 expériences les chiffres de chlore oscillent entre 17,93 et 18,15 0/0 : la moyenne étant de 18 0/0, teneur trouvée exactement dans les 4 premières expériences.

La densité du distillat passant à point fixe c'est-à-dire à 97°,85 rapporté à 760 mm. et de $D_{15} = 1,094$.

Si l'on calcule d'après les dosages de chlore donnant 18 0/0 quelle serait la composition du mélange monochlorhydrine + eau correspondant à cette teneur, on voit qu'elle correspondrait sensiblement à un mélange de 41 0/0 de $CH^2Cl\text{-}CH^2OH$ et de 59 0/0 d'eau, soit $CH^2Cl\text{-}CH^2OH + 6\,1/2\,H^2O$ pour lequel Cl 0/0 = 17,97.

Le mélange à point d'ébullition minimum passerait donc ainsi que nous l'avons vu à 97°,85 sous 760 mm. soit 2° environ au-dessous de la température d'ébullition de l'eau sous la même pression. M. Razous trouve pour la température de distillation du mélange 98°,5, c'est-à-dire un point voisin du nôtre. M. Gomberg indique 95,8 sous 735 mm. pour un mélange titrant 18,5 0/0 de chlore, c'est-à-dire que tout en contenant un peu plus de monochlorhydrine, son mélange bout sensiblement plus bas. Comme le

mode de préparation employé par le savant américain lui donne en même temps un peu de bichlorure d'éthylène et qu'il ne paraît pas avoir pris de précautions spéciales pour purifier la monochlorhydrine, il est fort possible que celle-ci ait retenu une trace de chlorure d'éthylène dont la présence expliquerait les résultats.

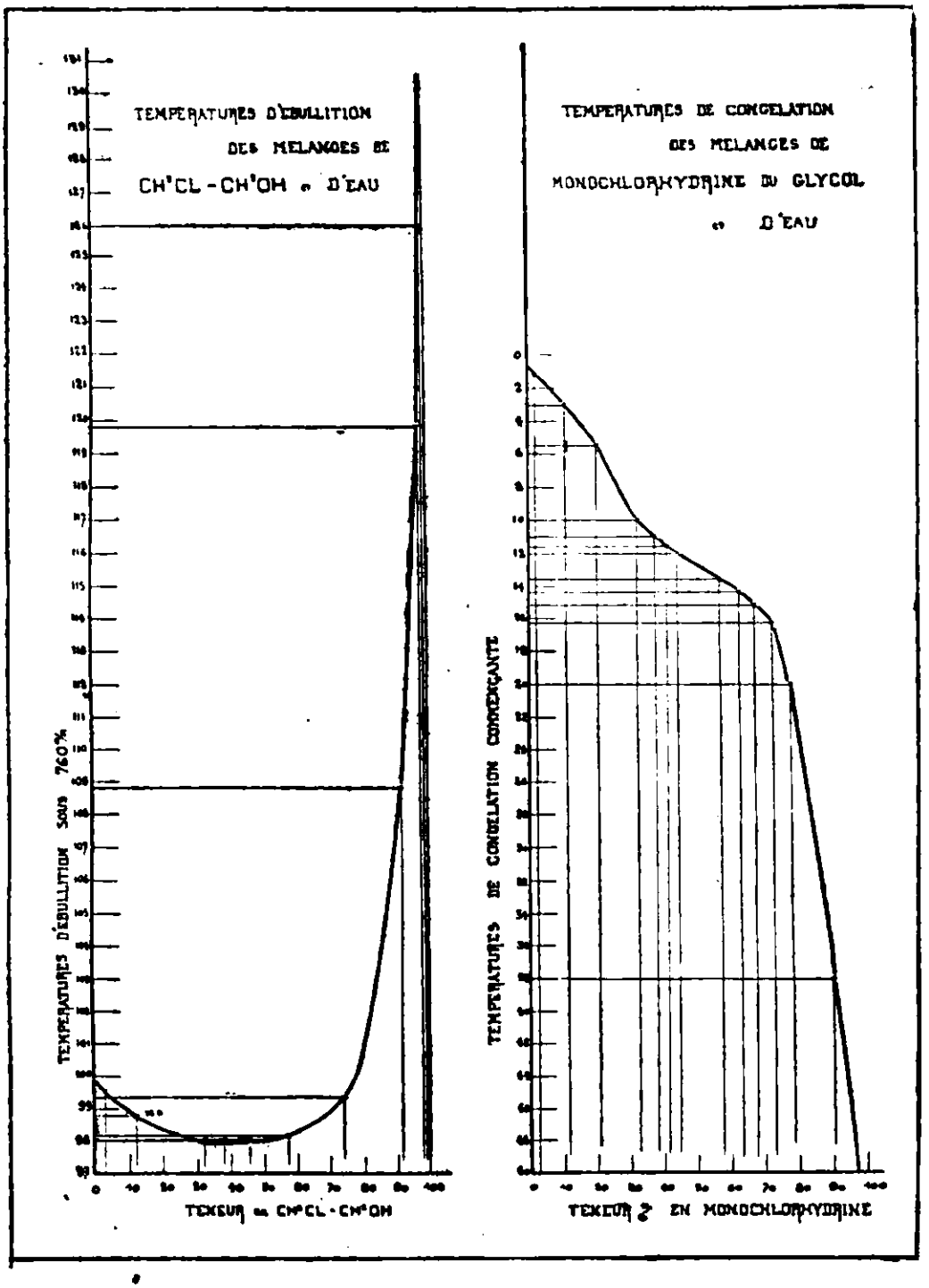
Quant aux différences des teneurs en monochlorhydrine trouvées par M. Gomberg (42,5 0/0), par M. Razous (42 0/0) et par nous (41 0/0) elles doivent être attribuées très probablement à l'impureté de la monochlorhydrine employée, car ainsi que nous l'avons fait déjà observer, lorsque nous sommes partis de la solution commerciale, nous avions trouvé pour la teneur en monochlorhydrine distillant à point fixe, 42 0/0, soit un chiffre rigoureusement identique à celui donné par M. Razous ; et ce n'est qu'en refaisant des mélanges à partir de monochlorhydrine sensiblement pure que nous sommes arrivés à une teneur en chlore légèrement inférieure, mais absolument constante quelle que fût la teneur en monochlorhydrine de la solution initiale sur laquelle on effectuait la distillation.

Reprenant notre hypothèse tendant à considérer le mélange passant à point fixe comme un hydrate défini, nous avons vu que les scissions observées pour ce mélange, soit par distillation sous pression réduite, soit par congélation, ne semblaient pas lui donner beaucoup de crédit. Aussi nous avons cru utile, pour élucider le problème, de déterminer les courbes d'ébullioscopie et de cryoscopie des mélanges de monochlorhydrine et d'eau.

On constatera par l'examen des courbes ci-jointes que malgré les inflexions observées (inflexions surtout très nettes dans la courbe ébullioscopique), rien ne permet de conclure à la présence d'un hydrate défini pour le mélange à point d'ébullition minimum. M. Gomberg dans son travail donne les indices de réfraction des solutions aqueuses de monochlorhydrine à différentes concentrations. Le graphique résumant les résultats obtenus aboutit à une droite. De notre côté les expériences que nous fîmes, concernant la détermination des viscosités des mélanges monochlorhydrine + eau, ne nous révélèrent aucune anomalie au voisinage du mélange à 41 0/0 de monochlorhydrine. Il semble donc bien que l'on soit en présence d'un mélange à point d'ébullition minimum sans formation d'hydrate défini.

Une chose reste certaine et ressort nettement des expériences de M. Gomberg, de M. Razous et des nôtres, c'est que le mélange à 41-42 0/0 de monochlorhydrine représente le point mort pour l'enrichissement des solutiosn de monochlorhydrine par distillation.

*Tableau des courbes cryoscopiques et ébullioscopiques.*




Nous avons d'autre part essayé de concentrer les solutions par entraînement à la vapeur d'eau.

Partant de 1 kilog. de solution de monochlorhydrine à 25 0/0 environ, nous avons recueilli 500 grammes de distillat.

Les teneurs en chlore trouvées pour les quatre premières fractions de 100 cmc. furent les suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1° Fraction | Cl 0/0 ..... | 14.40 | soit 32.66 0/0 | de monochlorhydrine |
| 2° | — ..... | 14.00 | 31.75 | — |
| 3° | — ..... | 13.05 | 29.59 | — |
| 4° | — ..... | 12.79 | 26.73 | — |

Les résultats obtenus sont donc inférieurs à ceux donnés par la distillation fractionnée.

(Travail du Laboratoire du Prof. V. GRIGNARD.)

**N° 61. — Purification de la magnésie. Conditions dans lesquelles se forme la périclase ou magnésie cristallisée ; par M. J. MEUNIER.**

(1.7.1919)

La magnésie, donnée comme pure, contient souvent de faibles quantités de composés du calcium, du manganèse et du potassium, qui échappent à la recherche par les procédés analytiques usuels. Elles se reconnaissent au contraire facilement sur les spectrogrammes, obtenus au moyen de la flamme de l'hydrogène. Le calcium par la raie persistante 4226, le potassium par la raie 4047, et le manganèse par la raie 4030 ; toutes raies composées du reste, mais apparaissant larges et uniques au spectroscope à un seul prisme. Il est donc facile de suivre par cette méthode spectrale les progrès de la purification de la magnésie. Le K s'élimine par des lavages réitérés à l'eau chaude et filtration sur l'entonnoir à vide.

Le Ca, en faibles proportions dans la magnésie, n'est pas décelable par son réactif usuel, l'oxalate d'ammonium. Pour le retrouver au moyen de ce réactif et pour purifier la magnésie, j'ai eu recours au procédé suivant, basé sur la propriété du saccharose, ou sucre ordinaire, de dissoudre CaO, et non $CO^3Ca$, ni MgO. Comme la chaux existe à l'état de carbonate dans la magnésie, il est nécessaire de chauffer préalablement cette substance au rouge pour amener le carbonate à l'état de chaux caustique. Après cette opération, qui se fait dans un creuset de porcelaine et au four Perrot, on traite la magnésie par une dissolution de sucre à f0 0/0, on filtre et la solution filtrée limpide donne un notable précipité d'oxalate de calcium. Il faut répéter plusieurs fois ce traitement pour avoir la magnésie exempte de Ca ; les solutions successives de saccharose fournissent des précipités d'oxalate de Ca de moins en

moins aboudants et la raie 4226 s'affaiblit progressivement sur les spectrogrammes.

On arrive à un résultat plus complet et encore plus remarquable, en achevant le traitement comme je vais l'indiquer. La magnésie purifiée est reprise par HCl, la solution de chlorure de magnésium, évaporée doucement, donne une masse d'abord concrète et dure, qui se transforme en une matière blanche, pulvérulente, si l'on continue à chauffer, en élevant légèrement la température. Il se dégage des vapeurs chlorhydriques, qui cessent quand la masse est devenue entièrement pulvérulente, cela, bien qu'il y reste encore une forte proportion d'acide chlorhydrique. Elle est introduite alors dans un creuset de porcelaine et chauffée modérément au four Perrot; il suffit de maintenir la température au rouge ordinaire; les vapeurs chlorhydriques se dégagent de nouveau, se comportant comme agent minéralisateur et entraînant de la magnésie par volatilité. On la retrouve déposée sur la paroi du creuset et du couvercle, condensée sous forme de cristaux brillants de *périclase*. Ces beaux cristaux présentent les formes du système cubique, particulièrement celles de l'octaèdre et du tétraèdre. Une portion de la périclase reste sur la magnésie qui lui a donné naissance et qui s'est concrétée. Certains de ces cristaux ont atteint la dimension d'un millimètre environ, bien que l'opération n'ait été faite que sur quelques grammes; on obtiendrait probablement des cristaux plus volumineux en opérant sur de plus fortes quantités.

La magnésie cristallisée a déjà été obtenue artificiellement par Ebelmon, au moyen du borate de magnésium, puis par Deville, au moyen du chlorure, mais ce dernier chimiste chauffait la matière à la température des fours à porcelaine, c'est-à-dire à 1.800° environ; je crois qu'au contraire le rouge modéré, soit 800 à 900°, est suffisant et plus propice pour donner de bons résultats. La périclase est un produit des dégagements volcaniques et il est vraisemblable qu'elle prend naturellement naissance à une température voisine de celle que j'indique, bien inférieure à celle des fours à porcelaine.

La magnésie, chauffée ainsi au four Perrot, qu'elle soit cristallisée ou simplement frittée, est encore attaquable par l'acide chlorhydrique, mais plus lentement que la magnésie en poudre. Il s'ensuit que les dernières traces de Ca et de Mn, qui auraient pu demeurer dans la matière, sont d'abord dissoutes et n'apparaissent plus dans les spectrogrammes de la magnésie.

Le $SO^4Mg$ peut être obtenu exempt de Ca par des cristallisations répétées. En le transformant en azotate par la quantité d'azotate

de baryum strictement nécessaire, on arrive à un sel pur qui, par calcination, fournit de la MgO; mais on risque d'introduire du Ba par ce procédé.

**N° 62. — Nouvelles recherches sur les spectres de réduction et en particulier sur celui du magnésium et de ses composés; par M. J. MEUNIER.**

(1.7.1919)

J'ai pu poursuivre mes recherches sur les spectres de réduction dans la flamme de l'hydrogène (1), grâce à l'accueil amical que M. Desgrez m'a fait à son Laboratoire de l'Ecole de Médecine. J'ai perfectionné certains détails pratiques et j'ai amené la méthode à la simplicité la plus grande.

Au lieu d'employer un appareil de laboratoire pour la production de l'hydrogène, j'ai utilisé l'hydrogène d'un cylindre industriel muni d'un manomètre détendeur, au moyen duquel le débit gazeux est réglé à volonté, et j'ai remplacé le tube de verre rétréci, par l'orifice duquel se dégageait l'hydrogène, par un tube de même forme en silice fondue. Le verre surchauffé par la flamme éclatait à son orifice, de sorte qu'il ne pouvait demeurer que quelques minutes en service, quelquefois moins. Avec les tubes de silice, pareil inconvénient ne s'est jamais présenté. L'ouverture d'orifice la plus favorable est de 1/2 mm. environ. La poudre sèche, bien porphyrisée au mortier, est placée dans le tube de verre coudé, et il suffit d'imprimer de légères secousses à celui-ci pour favoriser l'entraînement de la matière par le courant d'hydrogène ; il vaut mieux éviter les secousses trop fortes. Une lentille interposée, projetant l'image de la flamme sur la fente du spectroscope, permet de la maintenir à distance suffisante pour que la poussière éjectée n'aille pas sur la fente, ce qui nuirait à la netteté des spectres.

Mon appareil, je l'ai expliqué précédemment, est à un seul prisme. Certains spectroscopistes trouvent qu'il est préférable d'employer des appareils plus dispersifs. Ces derniers sont certainement indiqués quand on photographie des spectres d'arc ou d'étincelles. Il en est autrement pour les spectres de flamme, qui n'ont pas en général une très forte intensité et nécessitent, soit une fente plus ouverte, soit une pose plus prolongée. L'expérience, que j'ai acquise à la suite de mes nombreuses opérations, m'a prouvé, au contraire, que les éléments étaient d'autant plus faciles

(1) Voir *Bulletin*, 4e série, t. 25, p. 55 (février 1919).

à reconnaître sur un spectrogramme que leur manifestation spectroscopique était réduite à un petit nombre de raies caractéristiques. L'incertitude, que l'on éprouve en observant sur un spectrogramme une raie nouvelle, est ordinairement facile à lever, au moyen des spectrogrammes de comparaison obtenus par des mélanges à composition connue. Pour constituer ces mélanges, on se base soit sur des indications d'analyse, soit sur d'autres considérations. J'aurai du reste l'occasion de revenir sur ce sujet qui, je le crois, permettra à la spectrographie d'entrer dans une voie plus pratique, au point de vue de l'analyse chimique.

Les circonstances m'ont amené à l'étude du spectre du Mg et de ses composés. J'ai autrefois observé un rudiment de ce spectre, en portant un ruban de Mg sur le bord de la flamme de l'hydrogène et en observant au spectroscope ordinaire ; j'avais reconnu particulièrement une bande verte, qui n'est autre que la bande $\gamma$ (1). Je ne me doutais nullement alors du rôle joué par les phénomènes de réduction ; et ce rôle ressort ici bien nettement, car, en brûlant dans l'air, le Mg ne fournit qu'un spectre continu, tandis qu'au contraire, on obtient un spectre riche en raies, quand on entraine le même métal dans la flamme de l'hydrogène. Le Mg brûle dans la partie oxydante de la flamme, puis la MgO formée se réduit dans la partie réductrice. On obtient du reste le même spectre en partant de la magnésie elle-même ou de l'un de ses sels. Le rôle des réactions de réduction sur la manifestation spectrale n'est donc pas contestable.

La partie la plus intéressante du spectre du Mg se trouve dans la région ultraviolette comprise entre 3700 et 4000 angströms. Elle correspond aux rayons pour lesquels les plaques photographiques ordinaires au gélatinobromure ont un maximum de sensibilité ; celles-ci sont peu sensibles aux rayons bleus et extrêmement peu aux rayons verts et aux rayons moins réfrangibles. Les plaques au gélatinoiodure gagnent en sensibilité vers le bleu et le vert. On sait que les plaques dites « panchromatiques » sensibilisées au pinacyanol, enregistrent les rayons rouges et infrarouges jusqu'à 8000 angströms. Suivant les régions du spectre que l'on désire photographier, il faut employer ces différentes plaques, dont le rôle est aussi important que le pouvoir dispersif de l'instrument, au point de vue de la diagnose des éléments.

Les traités classiques ne signalent guère pour le Mg dans la région 3700-3900 angströms, que les 3 raies, 3829, 3833 et 3838.

(1) *C. R.*, t. 152, p. 1760 (année 1911).

Elles ont été reconnues formellement dans les protubérances hydrogéniques de l'atmosphère solaire, précisément dans la partie réductrice de ces flammes. Dans les spectres que j'ai photographiés, elles forment la bande la plus saillante.

L'identification en est facile, en photographiant sur la même plaque un spectre du fer, produit soit au moyen de l'oxalate ferreux, soit au moyen de la poudre métallique. On repère en même temps les autres raies du Mg qui sont voisines. C'est ainsi que j'ai reconnu les suivantes, qui ont approximativement les longueurs d'onde 3703, 3708, 3714, 3720, 3728, 3732, 3750, 3755, 3759, 3774.

Le groupe le plus saillant et le plus intense est précisément celui que j'ai signalé plus haut. Son milieu est occupé par la raie 3838 large et dégradée de chaque côté ; à sa gauche se trouvent les raies 3810, 3829, 3833 et à sa droite 3851, 3858, 3861.

Un autre groupe moins réfrangible, plus étalé que le précédent est constitué par 3885, 3912, 3940, 3960 et 3980 ; mais ses éléments sont plus flous. Les deux raies 3940 et 3960 se trouvent dans le voisinage de H et K solaires.

Les plaques au gélatinoiodure m'ont donné de bons résultats : ces différentes raies se détachant nettement sur le fond du spectre.

Avec ces données spectroscopiques, on peut aborder fructueusement l'étude des composés du Mg. Ceux avec lesquels j'ai obtenu ce spectre, restant identique à lui-même, sont le *chlorure* ou *oxychlorure*, le *sulfate*, l'*azotate*, la *magnésie* proprement dite et par suite son *carbonate*, et les autres composés analogues facilement dissociables ; le pyrophosphate $P^2O^7Mg^2$, produit par la calcination du phosphate ammoniacomagnésien, au contraire ne m'a rien donné dans la région correspondante au spectre de raies des autres sels ; il s'est produit un spectre continu dans la région voisine moins réfrangible, cela n'a pas lieu avec les composés qui donnent des spectres de raies. J'en conclus que ce composé n'est pas réduit dans la flamme d'hydrogène à température modérée que j'ai employée, et qu'il n'a produit que des phénomènes d'incandescence correspondants au spectre continu.

Les spectrogrammes, obtenus avec les plaques ordinaires ou avec les plaques au pinacyanol, ne présentent le plus souvent que les raies énumérées ci-dessus ; toutefois, la bande $\gamma$, dégradée vers le violet, dont l'arête nettement tranchée est située vers 5003, ainsi que la raie large Mg 4702, (longueur qu'Angström lui attribue dans son spectre solaire), se produisent réellement aussi. Elles n'apparaissent sur les clichés que quand la pose a été suffisamment

prolongée, en raison du peu de sensibilité des plaques pour les rayons verts. Le Mg métallique, de même que $MgCl^2$, les donnent le plus facilement. La MgO purifiée a donné dans les mêmes conditions la raie 4702, sans trace sensible de la bande $\gamma$, qui aurait sans doute paru à la longue. C'est à tort que certains auteurs ont considéré cette bande comme appartenant à MgO, puisque le métal la fournit plus facilement.

Le triplet de Mg, $b_1$, $b_2$, $b_4$ solaire, ne se produit-il absolument pas ? il est difficile de se prononcer, car il se trouve situé au milieu de la région verte. Je n'en ai aperçu de trace sur aucun de mes spectrogrammes.

## N° 63. — Préparation catalytique par voie sèche de l'éther ordinaire (1), par MM. A. MAILHE et F. de GODON.

(25.4.1916)

Dans un brevet secret (2), l'un de nous a montré que l'on pouvait préparer certains éthers-oxydes, oxyde de méthyle, oxyde d'éthyle, oxyde de propyle, par catalyse sèche des alcools méthylique, éthylique, propylique, sur de l'alun ordinaire, calciné à basse température. Les seuls travaux antérieurs relatifs à la préparation de ces éthers par catalyse sèche sont dus à Senderens, qui a indiqué que l'alumine précipitée permettait d'obtenir facilement l'éther ordinaire à une température 240°-260°. L'oxyde de méthyle est également préparé facilement à l'aide de ce même catalyseur. L'oxyde de propyle est formé avec un rendement de 30 0/0. Plus tard, il a observé que l'addition de sulfate d'alumine au mélange d'alcool et d'acide sulfurique (procédé par voie humide) permettait d'améliorer les rendements en éther ordinaire. L'emploi du sulfate de plomb avait été également constaté au Ministère de la guerre, comme pouvant améliorer les rendements.

Nous avons fait une étude complète de la transformation catalytique par voie sèche de l'alcool ordinaire, en éther oxyde, en cherchant quelle était la meilleure température et en variant les conditions qui pouvaient influer sur les rendements : poids du catalyseur, surface, débit du liquide, degré de l'alcool employé.

Le catalyseur dont nous nous sommes servis provenait de la calcination modérée de l'alun ordinaire du commerce que l'on a à très bon marché. On sait, d'après Lupton, que cet alun perd

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 178, déposé le 25 avril 1916.
(2) A. Mailhe, Brevet déposé en septembre 1915.

23 molécules d'eau à 180°. On l'introduit dans un tube en verre d'Iéna, que l'on chauffe sur une grille à analyse, à une température de 190-195°, un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour lui faire perdre son eau. Cette température était donnée par un thermomètre placé dans l'intérieur du tube, au-dessus du catalyseur. Un thermomètre extérieur placé dans la rigole où l'on a couché le tube, indiquait une température notablement supérieure, variant de 250° à 260°.

Un tube capillaire, muni d'un réservoir pour l'alcool permettait l'écoulement de ce dernier qui se vaporisait à l'entrée du tube à catalyse. Un réfrigérant entouré d'eau glacée permettait de condenser autant que possible le liquide catalysé. Ce dernier était ensuite rectifié dans un appareil Chenard pour en extraire l'éther ordinaire.

Nous avons, à l'aide de ce dispositif très simple, effectué les essais suivants :

1° 100 cc. d'alcool à 95° ont été catalysés dans un tube de 60 cm. de long et 13 mm. de diamètre, contenant 34 gr. de catalyseur. La température extérieure était de 230°, le thermomètre intérieur marquait 175°. Avec un débit d'alcool de 20 cc. à l'heure, nous avons recueilli 10 cc. d'éther, de densité 0,725 à 14°.

Le rendement en éther a été d'environ 11,8 0/0 de la quantité théorique.

On remarquera que la température était notablement inférieure à 190-195°.

2° Nous avons porté la température du thermomètre intérieur à 185°; l'extérieur marquait 245°-250°. Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons obtenu 15 cc. d'éther, de densité 0,725, soit un rendement un peu plus élevé que dans le premier cas, et qui est de 17,7 0/0.

3° La température a été poussée extérieurement jusqu'à 260°, et intérieurement le thermomètre marquait 190°-195°. On a recueilli pour 100 cc. d'alcool à 95°, 20 cc. d'éther, soit un rendement de 23,6 0/0.

4° Le catalyseur précédent, 34 gr., a été réparti dans deux tubes identiques de 60 cm. de long et de 18 mm. de diamètre, de manière à lui faire occuper une surface double. Les deux tubes raccordés étaient chauffés sur 2 grilles, à une température sensiblement identique de 190°-195°. Dans les conditions de vitesse de 20 cc. d'alcool à l'heure nous avons obtenu 20 cc. d'éther sur 100 cc. d'alcool à 95°. Ainsi, en augmentant la surface du catalyseur, sans changer son poids, nous n'avons pas eu un rende-

ment en éther supérieur à celui que nous a fourni l'expérience 3. Il faut remarquer cependant que ce poids de catalyseur était assez faible.

5° Les deux tubes précédents ont été chargés avec un poids de 34 gr. de catalyseur chacun. Nous avons obtenu dans les mêmes conditions d'expérience, avec 100 cc. d'alcool à 95°, 32 cc. d'éther à 0,725 de densité, ce qui fait un rendement de 38 0/0.

Ainsi, pour un poids de catalyseur double, nous avons augmenté le rendement en éther de 15,4 0/0.

6° Nous avons alors pris 3 tubes, contenant chacun 34 gr. de catalyseur, soit un poids total de 102 gr. Avec les mêmes températures et vitesse d'écoulement que dans les deux expériences précédentes, nous avons obtenu pour 100 cc. d'alcool :

| | | | | | Rendement. |
|---|---|---|---|---|---|
| Avec un alcool à 95° | 41 cc. | d'éther | de D. | 0,725. | 48.7 0/0 |
| — 95 | 42 | — | — | | 49.8 |
| — 95 | 43 | — | — | | 51.0 |
| — 90 | 38 | — | — | | 47.7 |
| — 80 | 28 | — | — | | 39.6 |
| — 60 | 17 | — | — | | 32.2 |
| Avec un résidu de catalyse à 60°. | 21 | — | — | | 39.0 |

On voit d'après cela que le rendement diminue avec la faiblesse du degré alcoolique. Mais ces expériences sont intéressantes en ce sens que les alcools de faible teneur en alcool peuvent donner de notables proportions d'éther par catalyse sèche.

7° Nous avons encore augmenté le poids du catalyseur, et nous avons placé sur 4 grilles 4 tubes identiques, renfermant chacun 34 gr. d'alun, soit 136 gr. Nous avons légèrement augmenté le débit, 25 cc. à l'heure, et conservé la température de 190-195°. Nous avons ainsi obtenu avec 100 cc. d'alcool :

| | | | | | Rendement. |
|---|---|---|---|---|---|
| Avec un alcool à 95° | 53 cc. | d'éther | de D. | 0,725. | 63.0 0/0 |
| — 90 | 47 | — | — | | 59.2 |

8° Le poids du catalyseur a été porté ensuite à 170 gr. et réparti dans 4 tubes, en raison de 42 gr. par unité. Avec un débit do 25 cc. d'alcool à 95°, à l'heure, et une température intérieure de 190°, nous avons obtenu 60 cc. d'éther de 0,725 de densité. Le liquide catalysé n'était plus homogène. L'eau s'était nettement séparée du mélange éther-alcool.

Le rendement a été de 71,3 0/0.

Etant données les difficultés de condensation de l'éther, il est vraisemblable que ces rendements devront être légèrement augmentés.

Si l'on compare ces divers résultats, on constate que le poids du catalyseur joue un rôle beaucoup plus important que la surface. Egalement la vitesse du débit joue une influence assez notable.

Tous les rendements ont été calculés non sur l'alcool primitif, mais sur l'alcool absolu que contient cet alcool primitif. Si on les rapporte au poids d'alcool mis en expérience, on obtiendrait des chiffres inférieurs. Ainsi, par exemple dans le cas de l'expérience 8, 100 kg. d'alcool à 95°, fournissent du premier coup 53 kg. 5 d'éther pur à 0,725. Alors que théoriquement il devrait donner, s'il se transformait totalement en éther, 75 kg. de ce dernier. Mais nous devons remarquer que le résidu, après enlèvement de l'éther, constitue un alcool à 58°-60°, qui pourra de nouveau être soumis à la catalyse, puisque nous avons vu qu'un tel alcool fournissait une notable quantité d'éther, par l'emploi de notre catalyseur. Ou bien, il pourra être soumis à une concentration dans un appareil à plateaux. Mais, dans tous les cas, puisqu'il n'y a aucune réaction secondaire, tout l'alcool sera finalement transformé en éther.

L'intérêt qui s'attache à cette méthode de préparation de l'éther consiste :

1° Dans l'emploi d'un catalyseur de très bas prix qui se conserve indéfiniment et qui d'ailleurs peut être facilement régénéré par simple dissolution, évaporation et calcination, s'il subissait une légère altération.

2° Dans un chauffage suffisamment modéré, ne dépassant pas 200°.

3° Dans l'obtention du premier coup d'un éther pur. Il n'est plus besoin d'utiliser ici un lavage à la soude puisqu'il ne se fait pas de gaz sulfureux comme dans la préparation actuelle de l'éther par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

4° Dans l'utilisation totale de l'alcool, puisque si la température est bien réglée, on ne trouve aucun dégagement d'éthylène et que la formation d'aldéhyde est sensiblement nulle. Après plusieurs heures seulement, le réactif de Caro fournit une très faible coloration rosée.

5° Dans la faculté que l'on a pour faire cette préparation d'éther, d'employer des alcools très faibles à 55°-60°. C'est là un point important qui mérite d'être signalé.

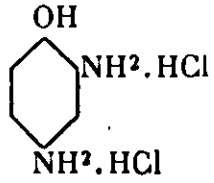
6° Enfin, on n'utilise plus l'acide sulfurique, et les appareils nécessaires à la fabrication seront moins encombrants et ne se détérioreront pas.

Nous verrons comment il est également possible de préparer d'autres éthers par l'emploi de ce nouveau catalyseur.

**N° 64. — Sur le pouvoir accélérateur du sulfite neutre de sodium dans le développement photographique à l'amidol,** par **M. ABRIBAT.**

(7.7.1919.)

L'amidol ou bichlorhydrate de diamidophénol 1.2.4 est un des




révélateurs photographiques qui agissent en solution neutre ou faiblement acide en présence de sulfite neutre de sodium, sans addition d'un alcali.

L'amidol seul ne révèle pas l'image latente — bien qu'il s'oxyde rapidement au contact de l'eau — car il n'est pas susceptible de salifier l'acide bromhydrique provenant de la réduction du bromure d'argent de la plaque d'après le mécanisme :

Eau + révélateur + bromure d'argent = révélateur oxydé + acide bromhydrique + argent.

Cette réaction ne sera complète que si l'on sature HBr au fur et à mesure de sa formation.

C'est pourquoi l'amidol ne devient développateur qu'après addition de sulfite de sodium, car il y a alors libération de la base — qui est réductrice et qui sature l'acide bromhydrique — en même temps qu'il se forme du chlorure de sodium et du bisulfite de sodium.

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\NH^2.HCl\\NH^2.HCl\end{cases} + SO^3Na^2 \rightarrow C^6H^3\begin{cases}OH\\NH^2\\NH^2\end{cases} + 2NaCl + SO^2 + H^2O$$

$$SO^3Na^2 + SO^2 + H^2O \rightarrow 2SO^3NaH$$

La quantité de sulfite de sodium anhydre qu'il faut ajouter à une solution de 10 gr. d'amidol pour produire cette réaction est de $6^{gr},64$. Le bain révélateur ainsi constitué est extrêmement lent, car dans ce milieu réducteur, la base libre ne s'oxyde que difficilement.

Si l'on additionne du sulfite de sodium au bain, la vitesse de réduction augmente avec la quantité de sulfite ajoutée. L'expérience montre que l'activité maxima du révélateur se manifeste pour les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Amidol | 10 gr. |
| $SO^3Na^2$ anhydre | 120 |

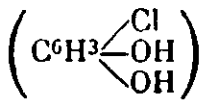
En augmentant encore la quantité de sulfite de sodium, l'activité du révélateur reste sensiblement constante, mais la tendance au voile se manifeste de plus en plus.

Au contraire, si l'on augmente la dose d'amidol, la vitesse de réduction décroit au fur et à mesure de l'augmentation.

Le pouvoir réducteur propre du sulfite de sodium ajouté est négligeable. Son oxydation est en effet relativement lente.

On pourrait croire alors que le sulfite de sodium accélère le développement parce qu'après avoir libéré la base, il agit comme saturateur de l'acide bromhydrique; mais son effet accélérateur se manifeste encore bien au delà de la quantité nécessaire pour saturer cet acide.

Le Dr Lüppo-Cramer (Jahrbuch 1909), a donné une explication d'un effet semblable du sulfite neutre de sodium dans le cas du développement à l'adurol.



Il a attribué cette accélération à l'augmentation de perméabilité que le sulfite de sodium communique à la gélatine de la plaque. Cette explication ne peut convenir au cas de l'amidol, car le sulfite produit les mêmes effets sur des plaques au collodiobromure d'argent et même dans la solution d'oxyde d'argent.

J'ai alors pensé qu'il pouvait se produire un phénomène catalytique d'auto-oxydation. On sait en effet que les sulfites alcalins donnent lieu à de nombreuses auto-oxydations (1).

J'ai été alors amené à étudier l'action sur le développement à l'amidol d'autres catalyseurs d'oxydation. Après avoir ajouté à une solution d'amidol la quantité de sulfite de sodium strictement nécessaire pour libérer la base, j'ai essayé successivement les catalyseurs suivants :

Hydrate ferreux;
Oxyde cuivreux ammoniacal;
Aldéhyde benzoïque;
Solution aqueuse de pyrogallol;
Essence de térébenthine;
Hyposulfite de sodium;
Chlorure stanneux;
Chlorure manganeux. (2)

(1) Engler et Wild, *Ber*, 1897, t. **30**, p. 1669. — Engler, *Revue gén. de chimie pure et appl.*, 1903, t. **6**, p. 288.

(2) Jorissen et Reicher, *Z. physik. chem.*, 1900, t. **31**, p. 142.

L'effet accélérateur se manifeste nettement pour ces corps à des doses où leur propre pouvoir réducteur est négligeable. Ils agissent donc comme catalyseurs.

L'acide borique exerce au contraire une action retardatrice. L'essence de térébenthine avait d'ailleurs été indiquée par Wolf et Lenhard comme étant un accélérateur du révélateur à l'hydroquinone.

Les sels manganeux employés à faible dose peuvent provoquer l'oxydation directe de quantités illimitées de pyrogallol ou d'hydroquinone (1). L'hyposulfite de sodium en quantité très faible accélère tous les développements.

On peut émettre l'hypothèse que le sulfite de sodium agit de la même manière que ces divers corps, c'est-à-dire qu'il active l'oxydation de l'amidol par catalyse réciproque, augmentant ainsi le pouvoir réducteur de ce révélateur.

Donc, dans ce cas, au lieu d'être un conservateur du bain de développement (c'est le rôle qui lui est généralement attribué), le sulfite de sodium hâte son oxydation. Il est à remarquer, en effet, qu'un bain révélateur à l'amidol se conserve d'autant moins qu'il contient un plus grand excès de sulfite neutre de sodium.

## N° 65. — Contribution à l'étude de la cinchonidine, par M. E. LÉGER.

(11.7.1919)

### *Action de HBr sur la cinchonidine.*

Comme la cinchonine, la cinchonidine renferme un groupe $CH^2{=}CH$- sur lequel peut se fixer HCl, HI ou HBr pour donner des bases hydrohalogénées. La base hydrochlorée fut obtenue par Zorn (2), puis par Hesse (3). Neumann (4) prépara la base hydroiodée; quant à la base hydrobromée, elle fut décrite par Galimard (5) comme une poudre un peu colorée, difficile à faire cristalliser.

Le bibromhydrate d'hydrobromocinchonidine $C^{19}H^{23}BrN^2O$, 2 HBr n'a jamais été décrit. On l'obtient ainsi.

(1) Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, (3), 17, 733. — Villiers, *Bull. Soc. Chim.*, 1897 (3), 17, 675.

(2) *Journ. f. prak. Ch.* (Nouv. série), t. **8**, p. 279.

(3) *Annalen d. Ch.*, t. **205**, p. 314.

(4) *Mon. f. Ch.*, t. **13**, p. 651.

(5) *Soc. Chim.* (3), t. **25**, p. 84.

$9^{gr},50$ de cinchonidine, purifiée en passant par le tétrasulfate, furent chauffés, pendant 6 heures à 110°, avec 95 gr. de HBr (dens. 1,5). Aucun dépôt de cristaux ne se forma, même après refroidissement, comme on l'observe avec la cinchonine.

La solution acide fut distillée dans le vide. Au résidu constitué par une masse gommeuse, on ajouta 10 cc. d'eau. Dans ce cas encore aucun cristal ne se déposa.

La masse gommeuse, reproduite en distillant dans le vide les 10 cc. d'eau ajoutés, fut reprise sur le B.-M. par l'alcool à 95°. Par refroidissement, on obtint la prise en masse du liquide par suite de la formation de cristaux de bibromhydrate d'hydrobromocinchonidine. Ces cristaux furent essorés rapidement et lavés à l'alcool absolu.

La distillation des eaux mères alcooliques permit d'obtenir de nouveaux cristaux.

Le sel fut purifié par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool à 95° suivies d'essorage et de lavage à l'alcool absolu. Finalement, le sel humecté d'alcool est porté sous une cloche, sur $SO^4H^2$ et l'on fait le vide.

Les cristaux, après quelques jours, sont secs. Ils forment de fines aiguilles enchevêtrées, très solubles dans l'eau. Exposé à l'air, ce composé absorbe peu à peu l'humidité atmosphérique pour se changer en une masse vitreuse.

*Analyse.* — HBr salifiant : Trouvé : 29,73; calculé : 30,17 0/0.

Ce résultat s'obtient en ajoutant, à environ $0^{gr},25$ de substance, 10 cc. d'alcool et titrant avec une solution aqueuse $n/10$ de KOH, en présence de phénolphtaléine.

*Pouvoir rotatoire.* — $0^{gr},2959$ de subst. en solution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ décim. $a = -3°,3$, d'où $\alpha_D = -83°,65$.

*Hydrobromocinchonidine.* — $2^{gr},50$ de bibromhydrate pulvérisé sont placés dans une capsule avec 100 cc. d'alcool à 90°. On neutralise avec KOH $n/10$, en présence de phénolphtaléine.

Le sel, d'abord en suspension, se dissout puis la base hydrobromée se dépose en lamelles rhombiques microscopiques, inaltérables. On recueille le produit et le lave à l'alcool à 15°. On sèche à l'air.

### *Action de $SO^4H^2$ à 50 0/0 sur la cinchonidine.*

J'ai répété avec la cinchonidine l'expérience réalisée autrefois avec Jungfleisch sur la cinchonine, c'est-à-dire que j'ai chauffé le

sulfate de cinchonidine pur pendant 48 h. à reflux avec quatre fois son poids de $SO^4H^2$ à 50 0/0. Le mélange basique fut isolé en ajoutant à la solution acide étendue un excès de carbonate de sodium.

Une première différence s'observe avec les résultats fournis par la cinchonine : il ne se forme pas ici de bases solubles dans l'éther, à fonction éther-oxyde interne, bases qui correspondraient à la cinchonigine et à la cinchoniline.

Pour séparer les bases formées, on dissout à l'ébullition 200 gr. de mélange basique dans 1.200 cc. d'alcool à 90°, on filtre. On recueille le lendemain les cristaux déposés et l'on étend de son volume d'eau, l'eau mère alcoolique. Après 24 h. on sépare un second dépôt cristallin. L'eau mère alcoolique est mise de côté.

J'ai d'abord traité séparément les cristaux des deux origines mais, ayant reconnu plus tard que ces deux fractions contenaient les mêmes bases en proportions différentes, j'ai réuni les deux fractions et j'ai transformé le tout en tartrate basique en opérant dans l'alcool à 50 0/0. On obtient un sel cristallisé en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau. En concentrant les eaux mères dans le vide, on obtient des dépôts successifs du même sel ; c'est le tartrate d'une base déjà préparée par Hesse (*loc. cit.*) en faisant agir HCl sur la cinchonidine et nommée par lui β *cinchonidine*.

Quand ce tartrate cesse de se déposer, on régénère la base de l'eau mère par NaOH et on la transforme en iodhydrate basique, en opérant au sein de l'alcool à 50 0/0. On obtient ainsi l'iodhydrate basique peu soluble d'apocinchonidine, base autrefois obtenue par Zorn et Hesse (*loc. cit.*).

## β *Cinchonidine* $C^{19}H^{22}N^2O$.

Le tartrate est dissous dans l'eau à l'aide de $SO^4H^2$, la solution additionnée de noir est abandonnée pendant 24 h. On filtre et, à la solution décolorée, on ajoute son volume d'alcool puis un excès de NaOH. La base précipitée est recueillie et lavée à l'alcool à 50 0/0. On la purifie par cristallisation dans l'alcool à 90° d'où elle se dépose en aiguilles ou en lamelles rhombiques, si la cristallisation s'opère lentement, dans une solution peu concentrée.

*Pouvoir rotatoire.* — 0gr,1985 de subst. en solution dans 15 cc. d'eau contenant 3HCl, ont donné, à 25°, pour $l = 2$ décim. $a = -4°,8$, d'où $\alpha_D = -181°,5$.

Dans l'alcool absolu pour $p = 0gr,50$, $\alpha_D = -126°,6$, Hesse trouva $\alpha_D = -181°,4$ dans l'eau avec 3HCl pour $p = 1,25$.

La β cinchonidine fond à 240°-241° (corrigé) en s'altérant. Neumann (*loc. cit.*) a décrit sous le nom de β cinchonidine une base obtenue en traitant par KOH alcoolique le biiodhydrate d'hydroiodocinchonidine. La base de Neumann diffère de celle qui vient d'être décrite par deux caractères.

1° Son α D, dans l'alcool absolu pour $p = 0^{gr},50$ est —171°,5 au lieu de —126°,6.

2° Son oxalate basique est très peu soluble dans l'eau ou l'alcool. L'oxalate basique de ma β cinchonidine est fort soluble dans l'eau ou l'alcool.

*Tartrale basique de β cinchonidine* $(C^{19}H^{22}N^2O)^2\ C^4H^8O^6$. — Aiguilles peu solubles dans l'eau ou l'alcool faible, anhydres. On peut y doser l'acide volumétriquement, en présence de phtaléine du phénol, en opérant en milieu alcoolique avec une solution $n/10$ alcoolique de KOH.

*Analyse.* — Acide tartrique. Trouvé : 19,69 ; calculé : 20,11 0/0.

L'acétyl β cinchonidine $C^{19}H^{21}(C^2H^3O)N^2O$ se prépare en chauffant, pendant 2 h., $0^{gr},75$ de base avec $2^{cc},5$ d'anhydride acétique, déplaçant la base acétylée par $NH^3$ et agitant avec de l'éther. La solution éthérée, lavée et séchée sur $SO^4Na^2$ sec, laisse à l'évaporation un résidu amorphe de base acétylée qui est desséché par une longue exposition dans le vide sulfurique.

*Analyse.* — Acétyle. Trouvé : 13.92; calculé : 12.80 0/0.

## *Apocinchonidine* $C^{19}H^{22}N^2O$.

L'iodhydrate, purifié par cristallisation dans l'alcool à 50°, est redissous sur le B.-M. dans l'alcool à 50°. On ajoute un excès de NaOH. La base se précipite d'abord huileuse puis le précipité devient cristallin. On ajoute de l'eau peu à peu jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. Le produit est recueilli, essoré, lavé à l'alcool à 50°.

On purifie en redissolvant la base séchée à l'air dans l'alcool méthylique et distillant environ la moitié du solvant. L'apocinchonidine se dépose sous la forme d'un sable cristallin lourd, peu soluble dans l'alcool froid, formé de petites lamelles microscopiques à forme de parallélogramme dont les angles aigus sont souvent tronqués, ce qui donne à ces lamelles l'apparence d'hexagones irréguliers. Les cristaux obtenus dans l'alcool éthylique ont même aspect.

L'apocinchonidine fond à 254°,7-256°,7 (corrigé) en s'altérant.

Elle a été obtenue par Hesse (1) en même temps que la β cinchonidine dans l'action de HCl (dens. 1,125) sur la cinchonidine.

*Pouvoir rotatoire.* — I. 0gr,1203 de subst. en solution dans 15 cc. d'eau contenant 3 HCl, ont donné, à 24°, pour $l = 2$ décim., $a = -2°,666$; d'où $\alpha_D = -166°,6$.

II. 0gr,1469 de subst. en solution dans 15 cc. d'alcool absolu, ont donné, à 21°, $a = -2°,63$, d'où $\alpha_D = -134°,4$.

III. 0gr,3017 de subst. en solution dans 15 cc. d'un mélange de 2 vol. de chloroforme et de 1 vol. d'alcool, ont donné, à 22°, pour $l = 2$ décim., $a = 5°,60$, d'où $\alpha_D = -139°,3$; Hesse trouva, dans l'alcool absolu pour $p = 0gr,80$, $\alpha_D = -129°,2$ et dans l'eau, avec 3 HCl, pour $p = 0gr,80$, $\alpha_D = -160°,4$.

Malgré les faibles différences qui existent entre les valeurs obtenues par Hesse et les miennes, je pense qu'il y a lieu de conclure à l'identité des deux apocinchonidines.

L'apocinchonidine préparée à l'aide de $SO^4H^2$ donne, comme celle de Hesse, un dérivé monoacétylé qu'on obtient comme celui de la β cinchonidine.

*Acétylapocinchonidine* $C^{19}H^{21}(C^2H^3O)N^2O$. — Corps amorphe, très soluble dans l'alcool ou l'éther, insoluble dans l'eau.

*Analyse.* — Acétyle trouvé : 12.90; calculé : 12.80 0/0.

*Iodhydrate basique.* — Ce sel s'obtient en saturant la base par HI, en opérant au sein de l'alcool à 50° et purifiant les cristaux déposés par une nouvellle cristallisation dans le même alcool.

Petites aiguilles, anhydres peu solubles dans l'alcool dilué, presque insolubles dans l'eau ou l'alcool à froid.

*Analyses.* — I. 0gr,4931 de subst. ont donné 0gr,2646 de AgI, d'où HI = 29,23 0/0.

II. 0gr,2526 de subs. ont donné 0gr,1361 de AgI, d'où HI = 29,35 0/0. Calculé 30,33. Ce sel renferme donc un léger excès de base.

## *Oxydihydrocinchonidine* $C^{19}H^{24}N^2O^2$.

Après avoir séparé la β cinchonidine et l'apocinchonidine, il reste une solution alcoolique faible qui renferme, indépendamment d'une petite quantité de ces deux bases, une troisième base qui diffère des deux autres par une addition de $H^2O$. Elle est donc isomère des oxydihydrocinchonines α et β.

La solution alcoolique est saturée par l'acide oxalique.

En distillant cette solution dans le vide, il cristallise l'oxalate peu soluble de la nouvelle base sous forme de longues aiguilles. Les eaux mères, étant concentrées dans le vide, à plusieurs reprises, fournissent de nouvelles fractions du même sel

(1) *Annalen der Chem.*, t. 205, p. 314.

Les dernières eaux mères, ne laissant plus déposer de cristaux, sont traitées par NaOH et, du mélange basique régénéré, on peut isoler : la β cinchonidine sous forme de tartrate et l'apocinchonidine sous forme d'iodhydrate.

Pour isoler la base de l'oxalate, on dissout ce sel dans l'eau additionnée de HCl en excès, on ajoute du noir et on laisse le tout en contact pendant 24 h. en agitant de temps en temps.

Au liquide filtré incolore, on ajoute son volume d'alcool et un excès de NaOH. La base se précipite cristalline. Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool à 90°, on filtre pour séparer de l'oxalate de sodium et, à la solution assez fortement concentrée, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à trouble persistant que l'on redissout en chauffant. Il ne tarde pas à se déposer des cristaux qui sont recueillis le lendemain, ils représentent l'oxydihydrocinchonidine.

Cette base se dépose de l'alcool dilué en lamelles minces à éclat nacré, fusibles à 242°-243° (corrigé) en s'altérant, ayant la forme de parallélogrammes. La plupart de ses sels sont très solubles dans l'eau et incristallisables.

*Analyses.* — I. 0gr,2177 de subst. ont donné $CO^2$ = 0gr,6581 ; $H^2O$ = 0gr,1763 ; soit C = 73,06 ; H = 7,90 0/0.

II. 0gr,2478 de subst. ont donné $CO^2$ = 0gr,6597 ; $H^2O$ = 0gr,1784 ; soit C = 72,60 ; H = 8,00 0/0. Calculé C = 73,08 ; H = 7,69.

*Pouvoir rotatoire.* — I. 0gr,1525 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'alcool, ont donné, à 22°, pour $l$ = 2 décim., $a$ = — 2°,066, d'où $\alpha_D$ = — 101°,7.

II. 0gr,1573 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau contenant 3 HCl, ont donné, à 23°, pour $l$ = 2 décim. $a$ = — 2°,83, d'où $\alpha_D$ = — 135°.

*Oxalate basique* $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2C^2H^2O^4$. — Fines aiguilles fort peu solubles dans l'eau ou l'alcool, anhydres.

*Analyse.* — Acide oxalique. Trouvé : 12,97 ; calculé : 12,60 0/0.

Par dosage volumétrique, en milieu alcoolique. en présence de phtaléine du phénol.

*Chlorhydrate neutre* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, 2HCl. — S'obtient en ajoutant à la base, dissoute dans l'alcool, une solution alcoolique de HCl renfermant un peu plus que la quantité théorique de HCl et purifiant par deux cristallisations dans l'alcool à 95°.

Fines aiguilles extrêmement solubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool à 95°.

*Analyse.* — 0gr,2883 de subst. séchée à 110°, ont donné 0gr.2008 de AgCl, d'où HCl = 17,75. Calculé : 18,96 0/0.

Ce sel semble perdre un peu de HCl dans les recristallisations.

*Diacétyl-oxydihydrocinchonidine.* — 0gr,70 de base sont chauf-

fés, pendant 2 h. à 80° avec 2 cc. d'anhydride acétique. La base acétyiée, mise en liberté par $NH^3$, est reprise par l'éther. La solution éthérée, desséchée sur $SO^4Na^2$, laisse à l'évaporation un résidu poisseux qui est séché dans le vide sur $SO^4H^2$.

*Analyse.* — Acétyle. Trouvé : 20.83; calculé : 21.72 0/0.

Comme dans le cas des dérivés acétylés de la β-cinchonidine et de l'apocinchonidine, le dosage de KOH en excès doit être effectué avec une solution alcoolique $n/10$ récemment préparée d'acide oxalique, laquelle aura servi à établir le titre de la solution KOH alcoolique employée à la saponification du dérivé acétylé. Cette opération est terminée après une demi-heure de chauffage à reflux.

L'oxydihydrocinchonidine en solution acide ne réduit pas immédiatement le permanganate de potassium même quand la température extérieure atteint 25°.

Mise en contact, pendant 48 h. avec un excès d'hypobromite de sodium, elle donne lieu à une production de $CBr^4$; avec l'iode et la soude, il se développe une odeur d'iodoforme.

Ces propriétés indiquent que la nouvelle base renferme un $H^2O$ fixé sur le groupement $CH^2=CH$- de la cinchonidine qui devient $CH^3$-CHOH-. Comme il arrive avec la cinchonine, cette fixation d'eau s'effectue avec formation intermédiaire d'un éther sulfurique acide.

Action de $SO^4H^2$ a 70 0/0 sur l'oxydihydrocinchonidine. — En faisant agir $SO^4H^2$ à 70 0/0 sur les oxydihydrocinchonines (1), j'ai obtenu la production de cinchonigine, de cinchoniline et d'apocinchonine. J'ai répété la même expérience avec l'oxydihydrocinchonidine.

5 gr. de cette base furent chauffés pendant 10 h. à 115°, avec 25 gr. de $SO^4H^2$ à 70 0/0. Les bases, précipitées par $CO^3Na^2$, furent transformées en oxalates, ce qui permit d'isoler l'oxydihydrocinchonidine non attaquée à l'état d'oxalate basique peu soluble. La base de ce sel ne réduit pas, de suite, le permanganate.

Les bases de l'eau mère donnèrent avec l'acide tartrique une petite quantité de tartrate basique de β-cinchonidine.

Après séparation de ce sel, on retira de la nouvelle eau mère une base qui donna avec HI un iodhydrate basique peu soluble qui, décomposé par NaOH, fournit de l'apocinchonidine à pouvoir rotatoire $\alpha D = -165°,8$, dans l'eau avec 3HCl, pour $p = 0,804$; $t = 26°$.

(1) *Soc. Chim.*, (4), t. 25, p. 260.

Dans les mêmes conditions, l'apocinchonidine décrite plus haut avait donné $\alpha D = -166^{\circ},6$.

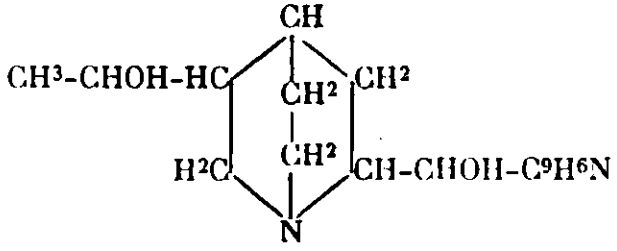
Il résulte de ces expériences que l'oxydihydrocinchonidine se comporte vis-à-vis de $SO^4H^2$ à 70 0/0 d'une autre façon que les oxydihydrocinchonines. Il ne se forme pas, comme avec ces dernières, des bases à fonction éther-oxyde interne.

Les produits de déshydratation de l'oxydihydrocinchonidine correspondent à l'apocinchonine. Dans ces bases, la double liaison de la molécule de la cinchonidine a émigré ; le groupe $CH^2 = CH -$ s'est transformé en $CH^3 - CH =$. La β-cinchonidine et l'apocinchonidine sont vraisemblablement stéréoisomères.

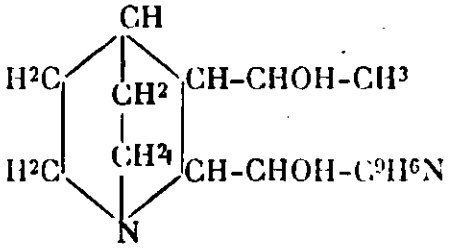
Il y a lieu de signaler, en outre, que, tandis que la cinchonine fournit deux produits d'hydratation à fonction glycol bisecondaire, la cinchonidine n'en fournit qu'un.

La production de bases à fonction éther-oxyde interne à l'aide des oxydihydrocinchonines doit être attribuée à ce que, dans ces oxydihydrobases, les groupes CHOH sont placés, l'un par rapport à l'autre, dans une position favorable à l'élimination de $H^2O$ telle que le voisinage de ces deux CHOH.

Par contre, dans l'oxydihydrocinchonidine, qui ne donne pas de base à fonction éther-oxyde interne, ces deux CHOH doivent se trouver éloignés l'un de l'autre. On arrive ainsi à établir pour ces deux bases les formules suivantes :




Oxydihydrocinchonidine.



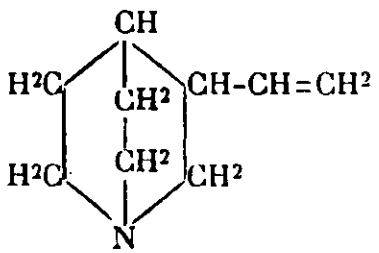

Oxydihydrocinchonines α et β.

Ces bases ne seraient pas seulement des stéréoisomères, ce serait aussi des isomères de position.

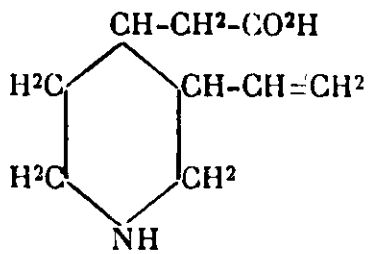
En est-il de même de la cinchonidine par rapport à la cinchonine ? Il est difficile de se montrer, sur ce point, tout-à-fait affir-

matif; cependant cette conception n'est pas en désaccord avec les faits connus : notamment l'action de l'acide chromique sur la cinchonine. Il y a, dans ce cas, ouverture de la chaine pontale du noyau quinuclidique avec formation de méroquinène, en même temps que la partie quinoléique de la molécule de la cinchonine s'élimine sous forme d'acide quinoléine γ carboxylique ou cinchoninique.

Le mécanisme de cette réaction est le suivant : Un H du groupe CHOH de la cinchonine émigre sur le C voisin du noyau quinuclidique, en même temps qu'un O se fixe sur le résidu $COH-C^9H^6N$ pour donner l'acide cinchoninique $CO^2H-C^9H^6N$. Il y a production du composé intermédiaire :




Dans ce composé qui serait la β-vinylquinuclidine, et qui du reste ne fut pas isolé dans cette réaction, un H du $CH^2$ de la chaîne pontale voisin de N émigre sur N, en même temps que $O^2$ se fixe sur cette chaine qui se rompt entre C et N, avec production de méroquinène :




Or, dans le méroquinène, où le groupe $-CH=CH^2$ de la cinchonine subsiste, ce groupe peut occuper indifféremment l'une quelconque des positions β ou β', lesquelles sont équivalentes.

## N° 66. — Caractéristiques de quelques nouvelles résines, par MM. Paul NICOLARDOT et Charles COFFIGNIER.

(27.6.1919).

Nous avons eu l'occasion d'examiner un certain nombre de résines nouvelles dont la description n'a pas encore été faite, à notre connaissance. Nous en donnons ci-dessous les caractéristi-

ques, nous réservant d'examiner par la suite l'action des divers solvants et l'utilisation possible de ces résines dans l'industrie des vernis.

*Hopea ricopéi.* — Ce copal provient du Cambodge. Certains morceaux sont d'un blanc laiteux, avec impuretés, d'autres sont d'un brun foncé, caverneux et brillants ; il y a également des morceaux d'un jaune clair, très brillants et très propres.

| | |
|---|---|
| $D_{20}$ | 1,038 |
| Point de fusion | 102° |
| Chiffre de l'acide | 18 |
| Indice de Köttstorfer | 34 |

Dans les conditions indiquées précédemment (1), l'insoluble, après action de la potasse alcoolique, est de 64.5 0/0.

*Hopea odorata.* — Originaire du Cambodge. Morceaux blancs, ternes et brillants ; certains contenant beaucoup d'impuretés.

| | |
|---|---|
| $D_{15}$ | 0,990 |
| Point de fusion | 110° (se ramollit à 95°) |
| Chiffre de l'acide | 38 |
| Indice de Köttstorfer | 53 |

La solubilité dans la potasse alcoolique n'est que partielle, l'addition d'eau produit un trouble laiteux. La filtration est impossible.

*Hopea dealbata.* — Morceaux ternes, jaunes et bruns, provenant du Cambodge.

| | |
|---|---|
| $D_{15}$ | 1,061 |
| Point de fusion | 142° (se ramollit à 125°) |
| Chiffre de l'acide | 51 |
| Indice de Köttstorfer | 82 |

L'action de la potasse alcoolique est la même que dans le cas précédent.

*Aucoumea Klaïneana.* — Provenant d'une plante de la famille des Burséracées que l'on rencontre au Gabon-Congo. Cette résine a tout à fait l'aspect de l'aramy de Madagascar.

| | |
|---|---|
| $D_{15}$ | 0,996 |
| Point de fusion | 77° |
| Chiffre de l'acide | 28 |
| Indice de Köttstorfer | 77 |

La potasse alcoolique dissout presque complètement cette résine,

(1) *Bull. Soc. Chim. I.*, 1919, p. 200.

mais l'addition d'eau produit un abondant précipité. Insoluble 94,20 0/0.

Nous avons examiné en même temps un échantillon d'aramy de Madagascar :

| | |
|---|---|
| $D_{20}$ | 1,030 (1,021) |
| Point de fusion | 75° |
| Chiffre de l'acide | 33 (26.2) |
| Indice de Köttstorfer | 62 (56) |

Nous avons rappelé entre parenthèses les chiffres précédemment donnés par l'un de nous (1).

*Dammar Cambodge.* — Provient de la région frontière. Morceaux d'un blanc jaunâtre, brillants ; certains sont très propres, d'autres contiennent des impuretés.

| | |
|---|---|
| $D_{20}$ | 1,072 |
| Point de fusion | 98° |
| Chiffre de l'acide | 28 |
| Indice de Köttstorfer | 50 |

La potasse alcoolique donne une solution incomplète, précipitant par addition d'eau. Insoluble 67,40 0/0.

*Dammar blonde rouge.* — Résine de Cochinchine ; morceaux allongés, d'un jaune brun clair, très friables, à surface légèrement brillante.

| | |
|---|---|
| $D_{20}$ | 1,071 |
| Point de fusion | 187° |
| Chiffre de l'acide | 39 |
| Indice de Köttstorfer | 89 |

Solubilité incomplète dans la potasse alcoolique, la solution précipite par addition d'eau. Insoluble 55,30 0/0.

Nous avons mesuré la dureté des variétés se prêtant à une mesure, en utilisant une bille de 2 mm. et une charge de 5 kgs. Le diamètre de l'empreinte, mesurée sous un grossissement de 44,5, est exprimé en millimètres.

| | 5″. | 60″. | 10′. | 1 h. | 3 h. 30. |
|---|---|---|---|---|---|
| Aucoumea Klaïneana | 40.5 | 41 | 43 | 48 | 50 |
| Hopea odorata | 46 | Se fend sous la bille | | | |
| Hopea dealbata | 72 | Résine trop molle ; la bille pénètre | | | |

Ces variétés se présentent donc comme des résines très tendres.

(1) Ch. Coffignier. 1er Congrès d'agronomie coloniale.

Nous avons fait également un certain nombre de micrographies par attaque à la soude. Sur les morceaux des divers hopea cristallins on aperçoit quelques veines, rien sur les autres. L'Aucoumea klaïneana, dans les mêmes conditions, fournit des dessins très caractéristiques. Sur la Dammar blonde rouge, la potasse produit une attaque uniforme.

En même temps que ces résines nouvelles, nous avons examiné 2 échantillons de copal de Madagascar d'origine indiscutable; voici les chiffres obtenus :

| | Côte Est. | Province de Vohemar. | Diverses provenances (1). |
|---|---|---|---|
| Densité | 1,053 | 1,046 | 1,056 |
| Point de fusion | >300° | >300° | >300° |
| Chiffre de l'acide | 75 | 78 | 78.5 à 93.8 |
| Indice de Köttstorfer | 86 | 94 | 64.5 à 98.2 |

Les micrographies de ces 2 échantillons, exécutées en se servant de la potasse comme agent d'attaque, présentent les raies caractéristiques que nous avons déjà signalées dans une précédente communication et que nous avons obtenues avec un type de copal de Madagascar d'origine également indiscutable. Ces raies paraissent être une caractéristique constante de ce genre de copal.

## EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Sur la recherche des traces d'albumine, des pseudo-albumines et de l'ovalbumine dans les urines ; action du talc sur l'albumine et les pseudo-albumines ; P. GODFRIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 298-305, 326-333, 311-370, 389-395 ; 5 et 6.1918). — Etude critique des divers proc. proposés pour ces recherches. Le réactif le plus sensible de traces d'albumine est celui précédemment indiqué par l'auteur (voir *Bull.* (4), t. **21**, p. 231). Les urines albumineuses renferment toutes des pseudo-albumines et les urines normales qui n'en renferment pas des traces sont exceptionnelles. Si l'on utilise le talc pour rechercher des traces d'albumine, il est indispensable d'opérer en liq. légèrement ac., car il en entraîne la disparition au moins partielle. L'auteur propose, pour la recherche de l'ovalbumine, l'utilisation du réactif de Peltrisot (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 445) et le suivant : on dilue l'urine

(1) Ch. Coffignier. *Bull. Soc. Chim.* et *Soc. franç. de colonisation.*

par NaCl à 2 0/0, pour avoir une teneur en albumine de 1 gr. 0/00. A 25 cc. de liquide filtré, on ajoute, en agitant, 10 g^tes^ $C^2H^4O^2$, et l'on porte à 35°, 5 m. On additionne alors de 5 gr. NaCl, on agite et l'on abandonne 1/2 h. à 35°. On filtre, et le réactif de Tanret ne doit pas donner, dans le filtrat, do ppté, persistant à chaud, qui serait dû à l'ovalbumine. R. FABRE.

**Le dosage des matières utiles dans les confitures. Nécessité d'établir une méthode officielle précise ; C. N. PELTRISOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 33-42 ; 7.1918). — Nécessité de déterminer, à côté des dosages ordinaires (sucres, acidité, etc.), le résidu de l'évaporation, pour une méthode uniforme, et de fixer des limites de résidu à 100° et dans le vide.

R. FABRE.

**Dosage du résidu non digestible « in vitro », par la pancréatine agissant sur le blé et ses produits de meunerie et de boulangerie ; L. DEVILLERS** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 5-12 ; 7.1918).

**Importance de la fonction cétonique dans le métabolisme. Sa création par les symbiotes ; P. PORTIER et H. BIERRY** (*C. R.*, t. **167**, p. 94 ; 7.1918. — La fonction cétonique apparaît comme conférant une certaine labilité à la molécule. Ainsi, les ultraviolets décomposent plus facilement les cétoses que les aldoses. Ceux-ci sont plus difficilement oxydés que les cétoses par la liq. de Fehling. Dans l'organisme, les symbiotes sont des agents puissants de cétonisation et produisent, dans certaines conditions, auu dépens des pentoses, hexoses, bioses, etc., de l'acétyl-méthylcarbinol $CH^3$-CO-CHOH-$CH^3$. Dans un milieu contenant, entre autres, N nitrique et saccharose, les symbiotes permettent la form. de polysaccharide, pptable par $C^2H^6O$ et hydrolysable en milieu ac., avec production simultanée d'une alcalinité voisine de celle du suc pancréatique. Le rôle prépondérant dans cette synthèse semble revenir au lévulose. R. FABRE.

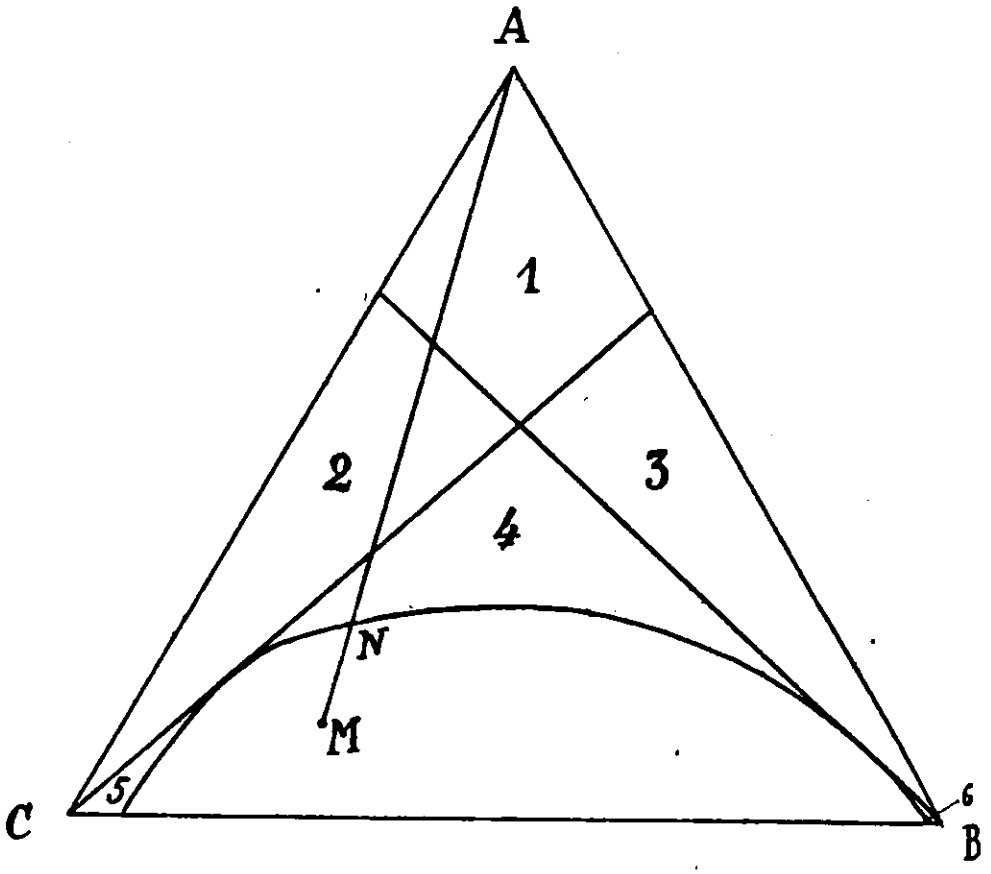
**Sur la loi d'action de la sucrase ; H. COLIN et M^lle^ A. CHAUDUN** (*C. R.*, t. **167**, p. 208 ; 7.1917).

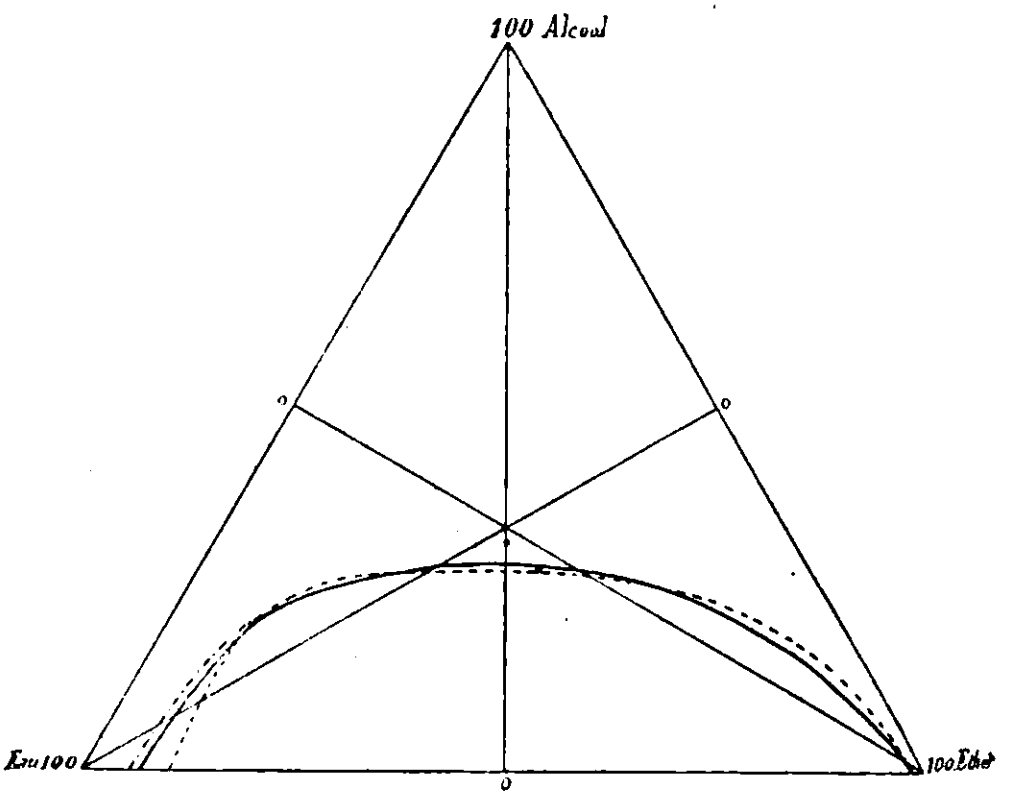
---

## ERRATUM

Par suite d'une erreur de mise en pages, dans le mémoire de MM. Boutin et Sanfourche : *Solubilité réciproque des mélanges*

*eau, alcool, éther*, p. 458 de ce Bulletin, les figures ci-dessous ont été omises :




- - - - — *Isotherme de 0°*
——— *" 15°*
-·-·-·- *" 25°*

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 67. — Bandes d'absorption dans l'ultra-violet et biréfringence magnétique ; par MM. MASSOL et FAUCON.

(18.7.1919)

Nos recherches sur l'absorption des radiations ultra-violettes par les corps liquides ou les dissolutions, nous ont amenés à constater que les corps qui donnent des bandes d'absorption sont précisément ceux que MM. Cotton et Mouton ont indiqués comme présentant la biréfringence magnétique (1).

A. « Tous les composés liquides appartenant à la *série aromatique* possèdent la biréfringence magnétique, et cette biréfringence a toujours été trouvée positive. »

De même tous les composés liquides ou les solides en dissolution de la série aromatique possèdent une ou plusieurs bandes d'absorption dans leur spectre ultra-violet.

B. « Cette biréfringence est due à l'existence de *doubles liaisons*, car les composés cycliques sans double liaison ne possèdent pas la double réfringence : ex. : le cyclohexane, la cyclohexanone. »

Ces mêmes composés ne donnent pas de bandes dans l'ultra-violet (très nombreux travaux de nombreux auteurs).

C. « Au contraire aucun des liquides de la *série grasse* n'a donné dans les mêmes conditions de biréfringence magnétique sensible. »

Les composés de la série grasse étudiés par de nombreux auteurs ne donnent généralement pas de bandes.

Cependant les *doubles liaisons* augmentent considérablement le pouvoir absorbant ainsi que l'a constaté Magini (2) en comparant

(1) Cotton et Mouton, *Bull. Soc. franç. de Phys.*, 1910, p. 207. — *Ann. de Ch. et de Phy.*, 1910, t. **19** et **20** ; 1913, t. **28** et **30**,

H. Mouton, *Les progrès de la Physique moléculaire*. Conférences 1913-1914, p. 127 et suiv.

(2) Magini, *Journ. de Ch. Phys.*, 1904, t. **2**, p. 403.

l'alcool allylique et l'alcool propylique normal, l'acétate d'allyle et l'acétate de propyle, les acides maléique et fumarique avec les acides saturés, etc.; nous avons constaté les mêmes faits (1) en étudiant la série $C^2Cl^6$,$C^2H^2Cl^4$ (sym.), $C^2Cl^4$ (non saturé), de même avec l'acétylène (triple liaison); mais dans tous les cas nous n'avons observé qu'une absorption unilatérale et pas de bandes.

D. Exceptionnellement les aldéhydes et les cétones de la série grasse donnent une bande caractéristique que l'on peut attribuer à une *double liaison*, MM. Victor Henri et Bielicki (2) l'ont observée pour les aldéhydes formique, acétique, butyrique et valérique normal; nous avons montré qu'il en était de même (3) pour les aldéhydes isobutyrique (méthyl-2-propanol) et isovalérique (méthyl-2-butanol-4).

MM. Cotton et Mouton ont trouvé une légère biréfringence pour l'acétone ordinaire et l'acétylacétone; ils indiquent que le groupement $R—C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ augmente fortement le biréfringence spécifique (+ 40° env.).

Dans le cas des dicétones, MM. Baly et Detch (4) attribuent l'absorption élective à un état d'équilibre instable et à la transformation continuelle du groupement moléculaire, la forme *énolique* passant à la forme *cétonique* et réciproquement; chacune des deux formes pure ne donnant pas de bande d'absorption.

E. Nous avons constaté (5) que certains alcools primaires non normaux de la série grasse — alcool butylique (méthyl-propanol), alcool amylique actif (méthyl-butanol 1.2), alcool amylique inactif (méthyl-butanol 1.3) donnent deux bandes d'absorption. Ici l'on ne peut invoquer ni double liaison, ni transformation moléculaire, mais il existe une chaîne latérale $—CH^3$, et les mêmes auteurs indiquent le groupement $CH^3$ comme augmentant la biréfringence spécifique (+ 28,2).

F. Etudiant les dérivés chlorés, bromés et iodés du méthane (6) nous avons constaté que ces derniers seuls donnent une ou plusieurs bandes d'absorption rappelant plus ou moins les bandes de

(1) Massol et Faucon, *C. R.*, 1917, t. **164**, p. 308.

(2) V. Henry et Bielicki, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 456.

(3) Massol et Faucon, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 383.

(4) Baly et Detch, *B. S. Ch.*, 1905, (3), t. **34**, p. 379; *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1029; 1905, t. **87**, p. 766, etc.

(5) Massol et Faucon, *B. S. Ch.*, (4), 1912, t. **11**, p. 794; *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 386.

(6) Massol et Faucon, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 314; 1916, t. **163**, p. 92; 1917, t. **164**, p. 813.

l'iode. $CI^4$ et $CHI^3$ donnent deux bandes, $CH^2I^2$ et $CH^3I$ une seule bande.

MM. Cotton et Mouton classent Cl, Br, I, parmi les corps ou groupements qui *diminuent* la biréfringence magnétique spécifique, avec les coefficients : Cl — 26 ; Br — 17,1 ; I — 13,5. L'iode est le corps qui affaiblit le moins, et ils ont indiqué une légère biréfringence spécifique *négative* pour l'iodure de méthyle (-1,3) et le diiodure d'éthylène (-3,7).

G. « Parmi les liquides *minéraux* étudiés, le seul qui possède la biréfringence magnétique est le sulfure de carbone ; il donne toujours une biréfringence négative (1) ».

De même, les liquides minéraux et les dissolutions de composés minéraux ne donnent généralement pas de bandes, tandis que le sulfure de carbone (2) en couche très mince ou en dissolutions étendues donne une très belle bande d'absorption dans l'ultra-violet.

Nous avons constaté que la dissolution de soufre dans l'alcool, très absorbante, ne donne pas de bandes ; pour $CS^2$ l'on peut invoquer la *double liaison* S = C = S.

H. Enfin parmi les *composés minéraux*, l'acide nitrique et les nitrates métalliques donnent une bande caractéristique (3). Les nitrates colorés de nickel et de cuivre donnent en outre une bande spéciale due au nickel (4) ou au cuivre (5).

Il est vrai que le nitrate de potasse fondu et l'éther nitrique ne donnent pas de bandes (6) et les nitrates dissous dans l'alcool non plus, d'où l'hypothèse que la dissociation est nécessaire et que l'ion nitrique intervient, mais dans tous les cas l'on peut invoquer la présence de doubles liaisons $H\text{-}N\begin{smallmatrix}//O\\\backslash O\end{smallmatrix}$.

Parallèlement MM. Cotton et Mouton attribuent au groupement $NO^2$ la biréfringence (+83.5) ; ils ont signalé la biréfringence spécifique la plus élevée pour le nitrobenzène (+83.5) et une légère biréfringence pour le nitrométhane (+ 3.5).

En résumé nous observons un accord complet entre les corps ou les groupements qui donnent d'une part des *bandes d'absorption dans l'ultra-violet*, et d'autre part qui possèdent une *biréfringence*

(1) Cotton et Mouton, *Bull. Soc. franç. de Phys.*, 1910, p. 208.
(2) Massol et Faucon, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 314.
(3) Soret, *Arch. Soc. phys. nat.*, 1878, t. **61**, p. 322.
(4) Hartley, *J. Ch. Soc.*, 1905, t. **81**, p. 555 ; 1903, t. **83**, p. 222.
(5) Massol et Faucon, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 174.
(6) Hartley, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 802.

*magnétique* et l'on peut ajouter une *biriffringence électrique* (phénomène de Kerr).

Ces dernières propriétés sont en relation étroite avec le pouvoir réfringent, et d'une manière générale elles dépendent de la constitution moléculaire des corps, des groupements constitutifs de la molécule et de l'orientation que ces molécules peuvent prendre dans les différents champs de forces susceptibles d'agir sur elles.

**N° 68. — Passage direct des éthers nitreux et des dérivés nitrés aux nitriles, par catalyse ; par M. Alph. MAILHE et Mme M. L. BELLEGARDE.**

(13.8.1919)

On sait que l'hydrogénation catalytique directe des éthers nitreux, pratiquée à température relativement basse (220°-230°), conduit aux amines primaires, mélangées d'une certaine quantité d'amines secondaires et tertiaires, provenant du dédoublement des premières, au contact du nickel divisé (1).

L'un de nous (2) a trouvé qu'en hydrogénant le nitrite d'isoamyle, à une température de 280°, on obtenait à côté des amines primaire, secondaire et tertiaire, une certaine quantité de nitrile isoamylique, qui diminuait assez notablement la dose d'amines que l'on aurait obtenue par une hydrogénation normale à basse température. L'opération n'ayant été effectuée que sur un peu de nitrite d'isoamyle, il convenait de reprendre la réaction sur une portion plus importante et d'examiner en même temps si elle avait lieu avec des éthers nitreux homologues. A cet effet, nous avons soumis à l'hydrogénation catalytique directe sur le nickel divisé chauffé entre 280°-320° (thermomètre placé dans la rigole supportant le tube du catalyse), les nitrites d'isoamyle, d'isobutyle, de propyle, d'heptyle.

Le *nitrite d'isoamyle* qui bout à 97°-98°, a été dirigé en même temps que de l'hydrogène sur le nickel chauffé d'abord à 270°, puis à 300°. L'hydrogène employé en excès, brûlait avec une flamme éclairante et une partie du gaz était absorbée par le brome. Le liquide condensé, s'est séparé nettement en deux couches, l'une aqueuse à réaction alcaline (ayant dissous de l'ammoniac et un peu d'amines), la supérieure qui a été soumise à la rectification, a abandonné entre 80°-120°, une petite portion d'un liquide, formé

(1) Gaudion, *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse*, juin 1911.

(2) Mme Bellegarde, Préparation catalytique de nitriles et d'amides. (*Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse*, juillet 1919

d'eau, d'amine primaire et à réaction fortement aldéhydique. Non seulement elle rougissait le réactif de Caro d'une manière intense, mais elle a donné une combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude. Elle contenait une quantité notable d'aldéhyde isoamylique. Entre 120° et 135°, il est passé à la distillation la majeure partie du liquide recueilli, et il est resté au-dessus une fraction constituée par un mélange de bases aminées secondaire et tertiaire, incomplètement solubles dans l'acide chlorhydrique dilué. La fraction la plus importante (120°-135°), a été traitée à la température ordinaire, par de l'acide chlorhydrique pour saturer les bases entraînées et détruire le peu d'éther nitreux qui aurait pu rester. Le liquide non miscible à l'eau acide, a été soumis à la rectification de manière à ne recueillir que la portion 125°-135°. Ce liquide neutre, a été traité de deux façons à l'effet d'y identifier le nitrile. Une portion a été hydrogénée sur du *nickel neuf*, à une température de 180°-200°. Du gaz ammoniac s'est dégagé pendant toute la réaction. Le liquide basique condensé, a présenté la réaction de la carbylamine. Il s'est donc formé une amine primaire qui ne peut provenir que du nitrile isoamylique. Après ce premier passage sur le catalyseur, le liquide, débarrassé des produits basiques par saturation, et ayant à ce moment une réaction légèrement acide due à la présence d'un peu de HCl, a fourni une nouvelle dose d'amines, avec dégagement d'ammoniac. Une certaine proportion de produit n'a pas été transformée et est constituée par de l'alcool isoamylique.

La seconde portion de la fraction 125°-135°, a été chauffée pendant plusieurs heures avec de la potasse alcoolique dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Du gaz ammoniac s'est dégagé d'une manière permanente pendant toute l'ébullition, et le liquide obtenu après neutralisation de la potasse par de l'acide chlorhydrique a fourni, en outre d'alcool isoamylique non transformé, une certaine dose d'acide isovalérique. Cette seconde réaction indique également la présence du nitrite.

Ainsi donc, l'hydrogénation du nitrite d'isoamyle, effectuée sur nickel à 280°-300°, conduit directement au nitrile isoamylique. Ce nitrile provient de la déshydrogénation des amines qui tendent d'abord à se former, et dont une portion, d'ailleurs, échappe au dédoublement. Mais à côté, il y a également production d'une autre réaction secondaire, due à l'action de l'eau qui se forme par la réduction de l'éther nitreux, qui saponifie une portion de ce dernier en donnant de l'alcool isoamylique. Enfin, cet alcool subit à son tour l'action déshydrogénante qui le dédouble partiellement

en aldéhyde, laquelle est sans doute détruite d'une manière plus ou moins importante à la température de la réaction, au contact du nickel actif. La présence de traces d'alcool isoamylique avait été constatée par Gaudion, dans l'hydrogénation du nitrite d'isoamyle, effectuée à 220°-230°.

On comprend que pour effectuer l'étude de ce phénomène, nous ayons été obligés d'employer une quantité assez importante de nitrite d'isoamyle ; nous avons en effet hydrogéné 100 gr. de produit pur.

Le *nitrite de propyle*, $C^3H^7ONO$, a été préparé en dissolvant une molécule de propanol dans 49 gr. d'acide sulfurique, puis après refroidissement dans le mélange glace-sel, on a ajouté lentement une molécule de nitrite de soude en solution dans l'eau. Nous avons recueilli le liquide séparé de l'eau et après rectification, le produit bouillant à 46°-48°, a été soumis à l'action hydrogénante par le nickel à 300°-320°. Il s'est formé une couche liquide surnageant l'eau produite dans la réaction. Par rectification, elle a fourni une petite portion distillant jusqu'à 90°, formée d'eau, d'aldéhyde propylique, de propylamine et d'un peu de produits supérieurs entraînés. Au-dessus, la portion 90°-105°, la plus importante, a été traitée comme dans le cas du nitrite d'isoamyle ; elle contenait, en outre d'un peu d'amines, du nitrile propylique et de l'alcool propylique. Ce dernier avait été obtenu également en petite quantité par Gaudion dans l'hydrogénation du nitrite de propyle à 200°.

Nous avons préparé le *nitrite d'isobutyle*, $(CH^3)^2CH.CH^2ONO$, dans les mêmes conditions que l'éther nitreux propylique. Ce liquide qui bout à 68°-70°, a été dirigé, en même temps que de l'hydrogène, sur du nickel chauffé à 320-330°. Le produit obtenu, séparé de l'eau formée dans la réaction, a été soumis à une distillation fractionnée. Entre 65°-100°, il est passé un liquide formé d'eau, d'amine primaire, d'aldéhyde isobutylique. De 100° à 110°, nous avons recueilli la fraction la plus importante du produit, et au-dessus de 110°, le liquide s'est incomplètement dissous dans l'acide chlorhydrique dilué ; il était formé d'amines secondaire et tertiaire et d'une portion identique à celle qui bouillait à 100°-110°. La fraction dominante de la réaction (100-110°), rendue neutre, a été soumise à l'ébullition avec de la potasse alcoolique. Elle a dégagé du gaz ammoniac d'une manière permanente, et de l'acide isobutyrique s'est formé aux dépends du nitrile isobutyrique contenu dans la fraction traitée. Il était mélangé à de l'alcool isobutyrique provenant de la saponification par l'eau, d'une partie de l'éther nitreux.

Enfin, une demi-molécule d'heptanol, ou alcool œnanthylique, bouillant à 175°, a été transformée par l'acide sulfurique et le nitrite de soude, en éther nitreux, $C^7H^{15}ONO$. Cette réaction effectuée dans la glace a fourni un liquide bouillant à 155-158°, qu'il est nécessaire de distiller avec précaution, sans quoi une surchauffe locale ne tarde pas à entraîner l'éther tout d'un coup.

Les vapeurs du *nitrite d'heptyle*, ont été catalysées sur nickel chauffé à 330°-340°, en présence d'hydrogène. Après séparation de l'eau, le liquide surnageant a fourni à la distillation, trois portions : de 150° à 170° (1 partie), de 170° à 180° (4 parties) et au-dessus de 180° (2 parties). La première de nature aldéhydique et basique, rougissait fortement le réactif de Caro et donnait une combinaisen cristallisée avec le bisulfite de soude (aldéhyde œnanthylique); elle a fourni la réaction de la carbylamine, ce qui indique la présence d'un peu d'heptylamine. La fraction 170°-180°, préalablement neutralisée a été traitée par de la potasse alcoolique à l'ébullition pendant une heure ; elle a dégagé constamment du gaz ammoniac. Après saturation du produit par HCl, le liquide a fourni de l'acide œnanthylique bouillant à 220°-225°, qui par la soude s'est immédiatement pris en masse en fournissant le sel de sodium. Il est resté en outre une certaine dose d'alcool heptylique, bouillant à 275°. Comme dans les cas précédents l'acide œnanthylique provient du nitrile œnanthylique formé dans l'hydrogénation de l'éther nitreux correspondant.

Ces différents exemples montrent que le passage direct des éthers nitreux aux nitriles correspondants peut être réalisé par voie catalytique à une température de 280° à 320°. Mais la saponification consécutive d'une certaine quantité d'éther par l'eau formée dans la réduction, entraine toujours la production d'une dose d'alcool correspondant, dont une portion fournit de l'aldéhyde.

On peut représenter le phénomène par les réactions suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} RCH^2ONO + 3H^2 \rightarrow RCH^2NH^2 + 2H^2O \\ 2RCH^2NH^2 \rightarrow (RCH^2)^2NH + NH^3 \\ 3RCH^2NH^2 \rightarrow (RCH^2)^3N + 2NH^3 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} RCH^2NH^2 \rightarrow RCN + 2H^2 \\ (RCH^2)^2NH \rightarrow RCN + 2H^2 + (R_{11} = CH^2) \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} RCH^2ONO + H^2O \rightarrow RCH^2OH + NO^2H \\ RCH^2OH \rightarrow RCOH + H^2 \end{array}\right.$$

Les *dérivés nitrés* des carbures forméniques $RNO^2$, qui sont isomères des éthers nitreux, subissent l'hydrogénation normale 180°-200° en présence du nickel et se changent en amines primaires, mélangées d'amines secondaires et tertiaires (Sabatier et Senderens). Nous avons pensé qu'en effectuant l'hydrogénation de ces composés, à une température plus élevée, il serait possible, comme dans le cas des éthers nitreux, de passer directement aux nitriles correspondants :

$$RCH^2NO^2 + H^2 = 2H^2O + RCN$$

Le *nitrométhane*, qui bout à 110°, a été dirigé en vapeur, en même temps qu'un courant d'hydrogène, sur du nickel, chauffé à 320°-340°. A la sortie du tube, les vapeurs étaient recueillies dans un flacon condenseur, entouré de glace, et les gaz barbotaient ensuite dans un laveur contenant de la soude diluée, afin de retenir les vapeurs d'acide cyanhydrique ou de cyanure d'ammonium qui auraient pu être entraînées. La réaction du sulfocyanure n'a rien donné avec cette liqueur alcaline.

Par contre, dans le flacon condenseur, nous avons recueilli de l'eau ammoniacale avec un peu d'amines contenant une très forte proportion d'acide cyanhydrique ou de son sel d'ammonium. Deux gouttes de ce liquide, évaporés à sec avec du sulfhydrate d'ammoniaque, ont fourni un résidu brun, dû à la décomposition des amines qu'il contenait ; ce résidu, a fourni une coloration rouge sang intense avec le perchlorure de fer. Cette réaction, caractéristique de l'acide cyanhydrique, a été contrôlée par la formation du cyanure d'argent soluble dans l'acide azotique.

Ainsi, l'hydrogénation du nitrométhane, pratiquée au-dessus de 300°, tout en donnant naissance à une certaine dose de méthylamines, a fourni une quantité importante d'acide cyanhydrique :

$$CH^3NO^2 + H^2 = 2H^2O + HCN$$

Cette réaction s'explique aisément en supposant que les amines (méthylamine, diméthylamine, triméthylamine) qui se formeraient tout d'abord dans une première étape, par hydrogénation du nitrométhane, se dédoublent immédiatement au contact du catalyseur en hydrogène et méthane-nitrile :

$$CH^3NH^2 = 2H^2 + HCN$$

$$(CH^3)^2NH = CH^4 + H^2 + HCN$$

Le méthane, pouvant d'ailleurs provenir de la saturation par l'hydrogène, d'un résidu $CH^3$.

Le *nitro-pentane*, $C^3H^{11}NO^2$, que nous avons préparé par action du bromure d'isoamyle sur le nitrite d'argent, est un liquide bouillant à 150°. La fraction 145°-150°, que nous avons obtenue a été hydrogénée sur nickel à 310-320°. Le produit recueilli, séparé de l'eau formée, a été fractionné. Une portion bout au-dessous de 125° ; elle est alcaline et donne la réaction de la carbylamine; elle contient de l'isoamylamine. De 125° à 135°, il passe une fraction qui a été traitée pour la recherche du nitrile. Au-dessus de 135°, il reste un peu de liquide soluble en majeure partie dans l'acide chlorhydrique dilué et formé vraisemblablement des amines secondaire et tertiaire. Le liquide distillant entre 125°-135°, a été neutralisé, puis soumis à l'ébullition avec de la potasse alcoolique. Il a fourni un dégagement permanent d'ammoniac, dû à l'hydratation du nitrile isoamylique qu'il renfermait. Malheureusement, la quantité de nitropentane que nous avons préparée était trop insuffisante pour que nous ayons pu isoler nettement l'acide isovalérique. Le produit d'hydratation, distillé après saturation de la soude, a distillé jusqu'à 160°, et les gouttes de liquide qui se condensaient à ce moment avaient la réaction acide.

Il résulte de l'ensemble de ces résultats, qu'il est possible de passer directement par catalyse des éthers nitreux et des dérivés nitrés, aux nitriles correspondants, par hydrogénation sur le nickel à une température voisine de 300°. La transformation n'est jamais totale, puisqu'on trouve toujours une certaine dose d'amines qui échappent au dédoublement. En outre, dans le cas des éthers nitreux, il s'introduit une réaction de saponification qui régénère de l'alcool.

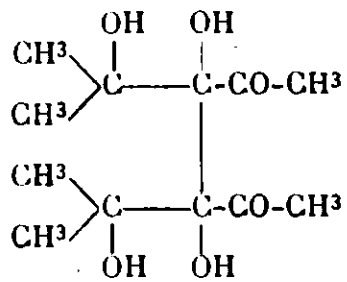
## N° 69. — Sur le glycol cétonique dérivé de l'oxyde de mésityle; par MM. PASTUREAU et Ch. LAUNAY.

(11.8.1919)

En 1895, Wohlenstein, en faisant réagir l'eau oxygénée concentrée à 10 0/0 de $H^2O^2$ sur l'oxyde de mésityle :

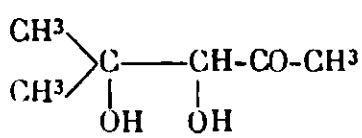
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH^3$$

obtint un composé cristallisé fondant à 123° auquel il attribua la formule suivante :



qui en fait, en quelque sorte, un dérivé du glycol de l'oxyde de mésityle (1).

En 1901, Harries et Pappos, en faisant agir sur l'oxyde de mésityle le permanganate de potassium en solution diluée dans l'acétone additionnée d'une petite quantité d'eau, obtinrent le glycol correspondant à cette acétone non saturée :



conformément à la règle générale établie par Wagner (2). Ce glycol est un liquide visqueux, qui bout à 109° sous 19 mm. et qui réduit énergiquement à froid le réactif cupro-sodique.

Il y avait lieu de se demander les relations que pouvaient présenter le composé de Wolffenstein et celui de Harries, c'est pourquoi nous avons repris l'étude de l'action du permanganate de potassium et de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle.

Le permanganate en solution diluée donne avec l'oxyde de mésityle, de l'acétol $CH^3$-CO-$CH^2OH$ et le glycol cétonique de Harries.

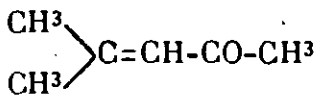
L'eau oxygénée concentrée à 30 0/0 ou à 10 0/0 de $H^2O^2$ ne convient pas pour obtenir avec un bon rendement le corps cristallisé de Wolffenstein.

Si l'on opère avec l'eau oxygénée à 3 0/0 de $H^2O^2$ (eau oxygénée à 10-12 vol.) en présence d'acide sulfurique, on obtient au contraire avec un rendement excellent le composé cristallisé et le glycol cétonique de Harries qui reste en solution.

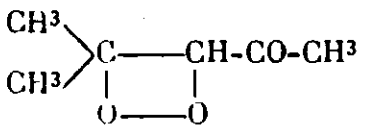
*Relations entre le composé cristallisé de Wolffenstein et le glycol de l'oxyde de mésityle.* — Le composé cristallisé de Wolffenstein n'est pas un glycol, c'est un peroxyde ; non point de la fonction cétonique comme ceux des acétones saturées, mais un

(1) *D. Ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2265.
(2) *D. Ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2279.

peroxyde où l'oxygène peroxydique est fixé sur la double liaison de l'oxyde de mésityle :

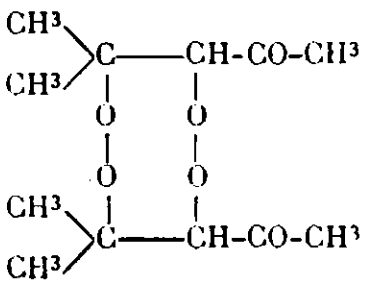


Oxyde de mésityle.



Peroxyde de l'oxyde de mésityle.

La détermination de la grandeur moléculaire par cryoscopie dans le benzène nous a montré que cette formule devait être doublée conformément au schéma :



La formule de ce peroxyde $C^6H^{10}O^3$ diffère de celle de Wolffenstein $C^6K^{11}O^3$ par un atome d'hydrogène. Les chiffres fournis par l'analyse élémentaire sont par suite comptabibles avec l'une ou l'autre des deux formules.

*Analyse.* — I. Poids de la substance 0gr,2174. Poids de l'eau 0gr,1346. Poids de $CO^2$ 0gr,4352; H 0/0, 6.878; C 0/0. 54.59.

II. Poids de la substance 0gr,1932. Poids de l'eau 0gr,1406. Poids de $CO^2$ 0gr,3860; H 0/0, 8.08; C 0/0, 54.48.

La formule $C^6H^{10}O^3$ exige H 0/0 7.6; C 0/0 55.38 taudis que $C^6H^{11}O^3$ exige H 0/0 8.4; C 0/0 54.96.

*Détermination de la grandeur moléculaire.* — I. Poids de la substance 0gr,4398. Poids du benzène 13gr,9506. Poids de la substance 0/0 3.15. Abaissement 0°.65. Poids moléculaire $= \frac{50 \times 3.15}{0.65} = 242$.

II. Poids de la substance 0gr,2821. Poids du benzène 8gr,3688. Poids de substance 0/0 3.374. Abaissement 0°.70, Poids moléculaire $= \frac{50 \times 3.374}{0.70} = 241$.

Le poids moléculaire théorique pour $[C^6H^{10}O^3]^2$ est de 260.

*Réactions du composé cristallisé de Wolffenstein.* — Le composé cristallisé de Wolffenstein est insoluble dans l'eau et très soluble dans les autres dissolvants usuels.

Il ne réduit la liqueur cupro-sodique ni à froid m à l'ébullition.

Il est saturé et ne fixe diversement, ni le brome, ni l'iode en présence de $HgCl^2$.

*Mise en évidence de l'oxygène peroxydique.* — Lorsqu'on met en supension le composé cristallisé dans une solution d'iodure de

potassium et qu'on ajoute de l'acide sulfurique dilué au dixième, l'iode de l'iodure de potassium est progressivement déplacé dès la température ordinaire et le produit cristallisé se dissout. Si l'on chauffe légèrement et qu'on opère en présence d'alcool, la réaction est très rapide, elle est quantitative et permet le dosage de l'oxygène actif du peroxyde, d'après la formule : $2.KI + O = K^2O + 2.I$. C'est-à-dire que 127 d'iode correspondent à 8 d'oxygène. On titre l'iode déplacé à l'aide d'hyposulfide de soude N/10.

*Dosage de l'oxygène actif.* — I. Poids de la substance 0gr,2000. Poids de l'oxygène 0gr,0245. Oxygène 0/0, 12.24.

II. Poids de la substance 0gr,2050. Poids de l'oxygène 0gr,0264. Oxygène 0/0 12.8.

L'oxygène actif calculé d'après la formule du peroxyde est 12.3 0/0.

*Action de l'acide sulfurique dilué sur le peroxyde.* — Wolffenstein avait cru que l'acide sulfurique dilué transformait le composé qu'il avait obtenu, en oxyde de mésityle et en eau oxygénée. En réalité l'acide sulfurique hydrolyse le peroxyde et le transforme en glycol de l'oxyde de mésityle, avec dégagement de l'oxygène actif.

*Mise en évidence de la transformation en glycol de l'oxyde de mésityle.* — On pèse dans une fiole conique 1 gr environ de peroxyde, on ajoute 50 cc. d'acide sulfurique au dixième. On adapte l'appareil à un réfrigérant à reflux et l'on porte à l'ébullition qui est maintenue cinq minutes. Le peroxyde se dissout complètement pendant l'opération. Après refroidissement, on neutralise par le carbonate de sodium et l'on obtient ainsi une solution qui présente toutes les propriétés du glycol cétonique de Harries. Elle réduit instantanément à froid le réactif cuprosodique.

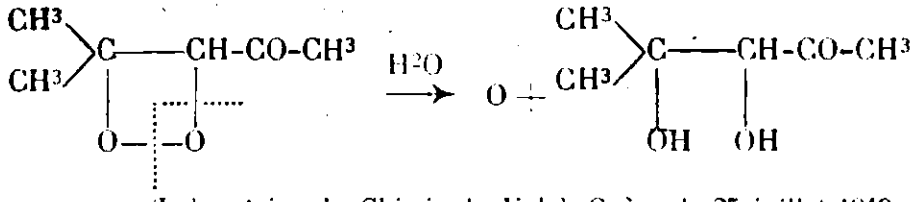
On a pu dans ce cas, en titrant l'oxydule de cuivre par la méthode de Bertrand, déterminer la quantité de cuivre qui correspond à un poids déterminé de peroxyde après sa transformation en glycol. On a ainsi trouvé dans trois expériences les chiffres suivants :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Poids du peroxyde en milligr..... | 50 | 100 | 500 |
| Poids du cuivre en milligr..... | 10.6 | 19.6 | 107 |

*Mise en évidence du dégagement d'oxygène pendant la transformation suivie de la mise en évidence du glycol.* — On opère l'hydrolyse en présence d'iodure de potassium, l'iode est déplacé et reste en supension dans le liquide ou s'échappe en vapeurs. Après refroidissement, on filtre pour séparer l'iode en suspension, on neutralise par le carbonate de calcium, on filtre à nouveau puis

on évapore à sec au bain-marie. On reprend par l'eau et on obtient ainsi une solution qui présente les propriétés des solutions du glycol de l'oxyde mésityle.

*Conclusions.* — Le composé cristallisé obtenu par Wolffenstein dans l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle, n'est pas un glycol. C'est un peroxyde spécial, qui se transforme par hydrolyse en glycol de l'oxyde de mésityle avec dégagement de l'oxygène actif suivant le schéma :




(Laboratoire de Chimie du Val-de-Grâce, le 25 juillet 1919.

## N° 70. — Sur un nouveau mode de synthèse de cétones indéniques; par A. ORÉKHOFF.

(13.9.1919)

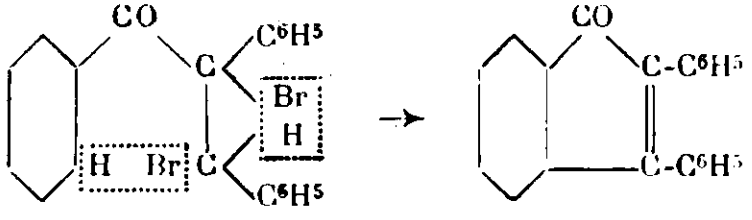
Les cétones de la série de l'indène ont été, jusqu'à présent, préparées exclusivement par déshydratation des acides de la série cinnamique.

Or, cette réaction donne des résultats très variables, suivant la présence de groupes substituants dans le noyau ou dans la chaine latérale.

Elle ne s'applique pas à l'acide cinnamique non-substitué, de sorte que le terme initial de la série — l'indone — est resté inconnu jusqu'à présent.

Il m'a paru intéressant de généraliser la nouvelle méthode de synthèse de dérivés indéniques, que j'ai trouvée (1), en essayant de l'appliquer à la synthèse de cétones de cette série.

En partant du dibromure de la benzylidène-désoxybenzoïne, j'ai songé à passer à la diphénylindone :




L'expérience a complètement confirmé ma prévision : le dibro-

(1) Orekhoff, *D. Ch. G.*, 1914, t. 47, p. 59.

mure, chauffé à 140-145° perd deux molécules de HBr et se transforme en diphénylindone.

*Partie expérimentale.* — On chauffe 4,5 gr. de dibromure de la benzylidène-désoxybenzoïne (1) au bain d'huile; vers 135-136° le produit fond, se colore en rouge et commence à dégager HBr. On maintient la masse fondue à 140 145° jusqu'à cessation du dégagement de gaz, on laisse refroidir et on reprend par la ligroïne chaude.

Par refroidissement on obtient de beaux prismes rouges-orangés, fusibles à 151-152°. Les eaux-mères donnent après concentration une deuxième cristallisation.

Rendement total — 2,5 gr. = 89 0/0 de la théorie.

La substance est identique à la diphénylindone, préparée d'après la méthode V. Meyer (2).

*La phénylhydrazone* s'obtient en chauffant la cétone avec la phénylhydrazine en solution alcoolique. Elle cristallise dans l'alcool en petits feuillets jaunes, P. F. 175-176°.

*Analyse.* — Subst., 0gr,1552; $CO^2$, 0gr,4972; $H^2O$, 0gr,0745; Subst., 0gr,1574; azote, 10 cc, 7 (à 18° et sous 733 mm.).

Calculé pour $C^{27}H^{20}N^2$ : C 0/0, 87.09; H 0/0, 5,37; N 0/0, 7.57. Trouvé : C 0/0, 87.20; H 0/0 5,36; N 0/0 7.70.

Travail fait au Laboratoire de chimie technique du prof. Ph. Guye, à Genève.

## N° 71. — Sur les deux diphénylindènes isomères ; par M. A. OREKHOFF.

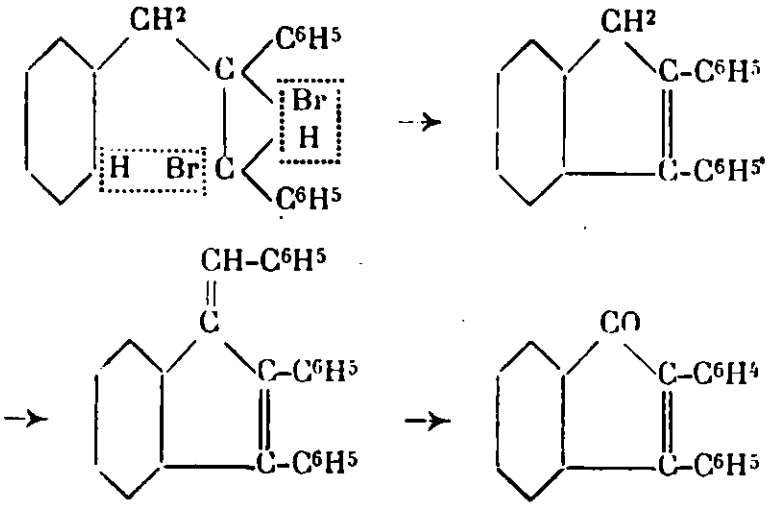
(13.9.1919)

J'ai décrit, il y a quelques années (3), un nouveau mode de synthèse de composés indéniques, basé sur l'élimination de HBr de certains dibromures aromatiques. Avec le dibromure du 1.2.3-triphénylpropène j'ai obtenu un carbure incolore, fusible à 177-178° qui, en présence de KOH, se condense avec l'aldéhyde benzoïque, en donnant le 1-benzylidène-2.3-diphénylindène, dont la nature a été établie par son oxydation en diphénylindone.

Cette aptitude à la condensation m'a amené, dans ma note pré-

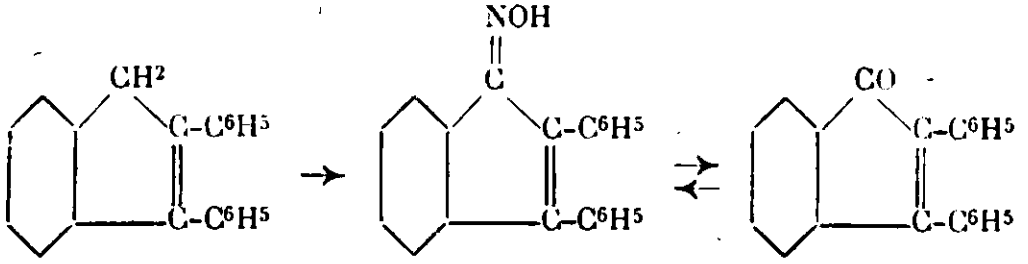
(1) Pour la préparation de ce corps voir :
Stobbe et Niedenzu, *D. Ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3899.
Thiele et Ruggli, *Ann. Chem.*, 1912, t. 393, p. 70.
Knœvenagel et Klages, *D. Ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 447.
(2) V. Meyer, *D. Ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2776; 1896, t. **29**, p. 2839; 1897, t. **30**, p. 1281.
(3) Orekhoff, *D. Ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 89.

liminaire, à attribuer à ce carbure la structure du 2.3-diphénylindène et d'interpréter sa formation par le schéma suivant :




Or, mes résultats se trouvaient en contradiction avec ceux, publiés par MM. Thiele et Ruggli (1).

Ces auteurs ont obtenu, à partir de la benzylidène-désoxybenzoïne, un carbure auquel il faut également attribuer la constitution d'un 2.3-diphénylindène, car il se condense avec le nitrite d'amyle en donnant un dérivé isonitrosé, identique avec l'oxime de la diphénylindone :




Or, les propriétés physiques du carbure de Thiele et Ruggli diffèrent totalement de celles du mien : ces auteurs trouvent le P. F. 108-109°, tandis que mon carbure fond à 177-178°.

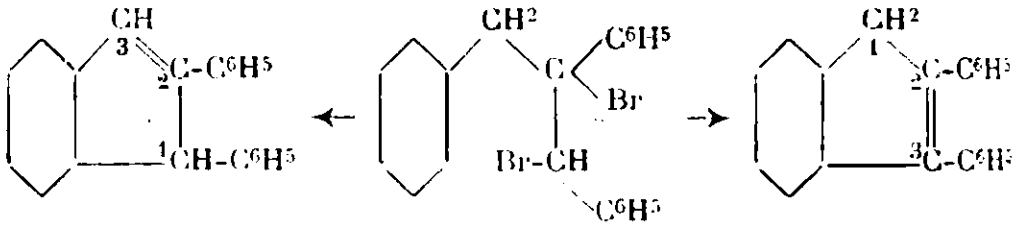
Vu cette discordance, j'ai soumis mon carbure à l'action du nitrite d'amyle en milieu alcalin et j'ai obtenu une oxime, fusible à 255-256°, identique à celle obtenue par Thiele et Ruggli à partir ee leur diphénylindène.

Les deux diphénylindènes, nettement différents, donnent donc des dérivés identiques.

J'ai trouvé l'explication de ce phénomène dans le fait que mon carbure P. F. 177-178° s'isomérise très facilement par la potasse, en donnant le carbure fusible à 108-109°.

(1) Thiele et Ruggli, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **393**, p. 61.

Il est évident, que le dibromure du triphénylpropène peut éliminer les deux molécules de HBr de deux manières différentes, avec formation soit du 1,2-, soit du 2,3-diphénylindène :




et il est très vraisemblable que le carbure décrit par moi comme 2,3-diphénylindène, représente en réalité l'isomère 1,2.

La condensation avec l'aldéhyde benzoïque et avec le nitrite d'amyle se ferait donc avec isomérisation préalable en 2.3-diphénylindène.

Ces résultats ont été obtenus en été 1914 et ont été publiés dans la thèse de ma collaboratrice Mlle Grinberg, ainsi que dans le *Journ. Soc. Ch. Russe* (1).

Récemment M. Ruggli (2), auquel mon mémoire semble être resté inconnu, a refait les mêmes essais et est arrivé exactement aux mêmes conclusions que moi.

Le fait de l'existence distincte des deux diphénylindènes, qui ne diffèrent que par la position de la double liaison dans le noyau indénique, présentait à cette époque un grand intérêt, car d'après les travaux de Thiele (4) on était amené à croire qu'une telle isomérie n'était pas réalisable, la double liaison ne possédant pas de position fixe dans le noyau indénique.

A peu près à la même époque M. Courtot (3) est arrivé, indépendamment de moi, aux mêmes conclusions, et a montré que la théorie de l'oscillation de la double liaison devait être abandonnée.

Enfin, tout récemment, Thiele (5) et ses élèves, reprenant d'anciens travaux, sont arrivés à des résultats tout à fait semblables, de sorte qu'actuellement cette question peut être envisagée comme résolue.

(1) R. Grinberg. Recherches synthétiques dans la série de l'indène. Thèse. Grenoble, 1914.
Orekhoff, *J. Soc. Ch. R.*, 1916. t. **48**, p. 1702.
(2) Ruggli, *Lieb. Ann.*, 1917, t. **414**. p. 125.
(3) Thiele, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **347**, p. 249.
(4) Courtot, *Ann. Chim.*, (9), 1915, t. **4**, p. 158; (9), 1916, t. **5**, p. 52.
(5) Thiele et Mercre, *Lieb. Ann.*. 1918, t. **415**, p. 257.
Thiele et Bernthsen, *Lieb. Ann.*, 1918, t. **415**, p. 274.
Wüest, *Lieb. Ann.*, 1918, t. **415**, p. 291.

## N° 72. — Dérivés de la naphtyl-β-éthylamine, par M. Antonio MADINAVEITIA.

(27.6.1919).

Depuis les remarquables recherches de Barger et Dale sur l'action sympathomimétique de certaines bases, c'est un fait connu que beaucoup de substances contenant, fixée sur un noyau cyclique des séries du benzène, de l'indol, de la glyoxaline, etc., une chaîne latérale portant un groupe aminé en position β (type phényléthylamine) possèdent une action plus ou moins marquée sur le système nerveux du sympathique, spécialement sur l'une ou l'autre des terminaisons de ce système, variant quantitativement suivant la nature du noyau et suivant les petites modifications apportées à la structure moléculaire de l'ensemble.

Les travaux de Barger et Dale ont porté surtout sur les dérivés du benzène. J'ai entrepris l'étude du rôle que le noyau du naphtalène pouvait jouer comme substituant celui du benzène (1).

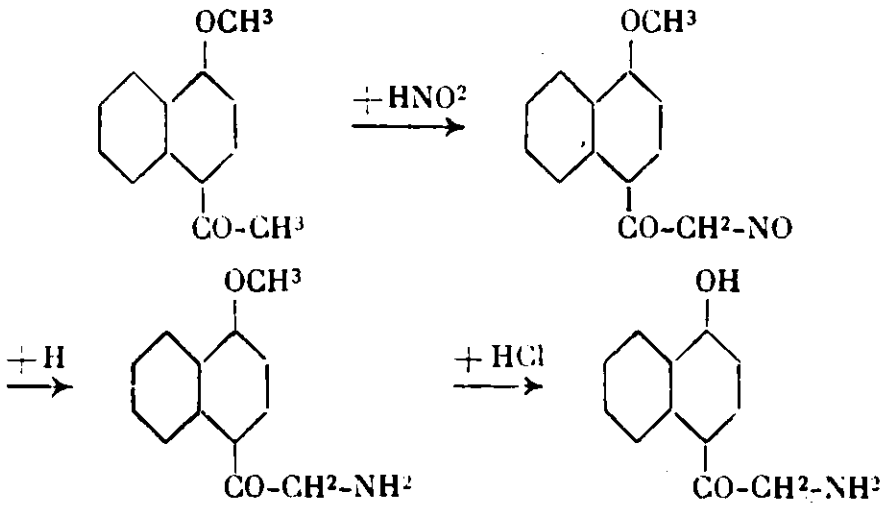
Pour comparer l'action physiologique de noyau du naphtalène à celui du benzène, il était nécessaire, avant tout, de préparer un dérivé de la naphtyl-β-éthylamine correspondant à un dérivé de la base type étudiée par Barger et Dale (la phényl-β-éthylamine). C'est ainsi que j'ai préparé la base naphtyl-α-méthoxy-β-méthylamino-éthane $C^{10}H^7$-CH-(OCH$^3$)CH$^2$-NH-CH$^3$ et la base phényl-α-méthoxy-β-méthylamino-éthane.

J'ai obtenu la première de ces bases de la façon suivante : J'ai d'abord fait réagir le méthoxychlorobromure d'éthyle sur le naphtylmagnésium, ce qui fournit l'éther oxyde de la naphtyl-bromhydrine que j'ai traitée par la méthylamine. Quant au dérivé du benzène, il se prépare d'une façon identique (le dérivé diméthylaminé correspondant a déjà été préparé par M. Tiffeneau).

Pour mesurer l'action sympathomimétique, j'ai pris comme type le phényl-méthylamino-éthane étudié par Barger. Ayant trouvé que le noyau du naphtalène possède une action non seulement comparable à celle du noyau benzénique mais qu'elle la dépasse en intensité, j'ai étudié encore l'influence exercée par l'entrée d'un oxhydrile phénolique en position para par rapport à la chaîne latérale : pour cela, je suis parti de l'acéto-4-méthoxynaphtalène préparé par la méthode de Gatterman. On le trans-

(1) Windaus (*Ber.*, t. 50, p. 1120), dans un travail récent, a décrit la tyramino naphtalénique, c'est-à-dire l'oxy-naphtalène-amino-éthane mais, chose surprenante, il constate une action physiologique très faible.

forme en nitroso-cétone par l'acide nitreux et on réduit la nitroso-cétone en acétone aminée correspondante; on obtient ainsi l'amino-acéto-4-méthoxy-naphtalène duquel on sépare le groupe méthyle par l'acide chlorhydrique à chaud :




Enfin, comme ce dernier produit contient une fonction acétonique dans la chaîne latérale, j'ai dû préparer l'amino-acéto-naphtalène pour voir si dans la série du naphtalène le groupement acétonique dans la chaîne latérale produit le même effet que dans la série du benzène.

La synthèse de l'amino-acéto-naphtalène a été faite par une méthode analogue à celle qui a été décrite pour la base phénolique.

L'essai physiologique a montré que, de même que dans la série du benzène, l'entrée de l'oxhydrile en position 1-4 par rapport à la chaîne latérale, augmente dans la série du naphtalène d'une manière très notable l'action physiologique de la base.

*Phényl-méthoxy-bromo-éthane.*

$C^6H^5CH(OCH^3)CH^2Br$

On l'obtient en faisant couler 18 gr. de méthoxy-chloro-bromure d'éthyle sur la dissolution de 3gr,3 de magnésium dans 50 cc d'éther et 21 gr. de bromo-benzène. L'addition se fait avec un fort dégagement de chaleur et il est nécessaire de refroidir le ballon avec de l'eau glacée. On complète la réaction en chauffant 1/2 heure à reflux. Après le traitement par l'eau et l'acide sulfurique étendu, on sèche la solution éthérée par du chlorure de calcium, puis on distille l'éther; le résidu est fractionné dans le vide, on recueille 15 gr. de liquide bouillant à 125-127° sous 15 mm.

*Phényl-méthylamino-méthoxy-éthane.*

$C^6H^5CH(OCH^3)-CH^2-N-CH^3$

On chauffe 4 gr. de l'éther brômé précédent avec 16 gr. de solution benzénique de méthylamine à 8,7 0/0 pendant 3 heures à 100°. On sépare la base formée par l'acide chlorhydrique étendu, on décante le benzène et, de la solution acide, on met la base en liberté par la soude; la base est extraite à l'éther, la solution éthérée est séchée sur du carbonate de soude, on évapore l'éther et on fractionne le résidu dans le vide : il distille à 105-106 sous la pression de 22 mm.

Rendement : 1 gramme.

Le chlorhydrate de la base est obtenu en dissolvant cette dernière dans l'éther anhydre et en précipitant la solution par du gaz chlorhydrique dissous dans l'éther; le précipité ainsi formé est recristallisé dans l'alcool. Chlorhydrate très soluble dans l'eau et un peu moins soluble dans l'alcool. Le chloropatinate est recristallisé dans l'eau chaude : il fond à 189° en se décomposant, il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'alcool.

*Analyse.* — Subst., 0gr,0858 donnent 0gr,0225 Pt. — Calculé : Pt. 0/0, 26,44. — Trouvé : 26,24.

*Naphtyl-méthylamino-méthoxy-éthane.*

$$C^{10}H^7-CH(OCH^3)CH^2N\begin{cases}CH^3\\H\end{cases}$$

On prépare le dérivé magnésien de 10 gr. de β bromo-naphtalène avec 1gr,3 de magnésium en présence de 30 cc. d'éther, en amorçant la réaction par une trace d'iode. Quand la dissolution du magnésium est faite, le mélange se sépare en 2 couches; on y ajoute alors goutte à goutte en refroidissant 7gr,50 de 1-méthoxy-1-chloro-2-bromo-éthane, puis on chauffe le mélange pendant 1 h. à reflux; on décompose ensuite le produit de la réaction par de la glace et de l'acide chlorhydrique, on sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium, on évapore l'éther et on distille le résidu sous 14 mm.

Il passe d'abord du di-naphtalène (P. F. 155°) et un peu de bromure de naphtalène qui n'a pas réagi; le produit cherché bout à 185-190° en se décomposant légèrement. Pour obtenir la base

correspondante il est préférable de faire agir la méthylamine sur le produit brut, non distillé. 2gr,6 de bromure de bromo-éther brut est chauffé pendant 6 h. à 100° en tube scellé avec 6 cc. de solution benzénique de méthylamine à 10 0/0. La base est isolée de la manière habituelle et transformée en chlorhydrate par une solution éthérée d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate est recristallisé dans un peu d'alcool : il est assez soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud. Le chloróplatinate est presque insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau chaude ainsi que dans l'alcool, il se décompose quand on le chauffe.

*Analyse.* — Subst., 0gr,0605 donnent 0gr,0138 Pt. — Calculé : Pt. 0/0, 23,29. — Trouvé : 22,82.

*Phényl-méthylamino-éthane.*

$C^6H^5-CH^2-CH^2NHCH^3$

A déjà été préparé par Barger (*Journal of Physiol.*, t. 41, p. 28) en réduisant le produit de condensation de l'aldéhyde phénylacétique avec la méthylamine. Je l'ai préparé en partant du chlorure de benzyle. Dans un mélange de 18 gr. de chlorure de benzyle et de 30 cc. d'éther on dissout 3gr,50 de magnésium, quand la dissolution est faite on y ajoute 15 gr. d'oxyde de méthyle chloré; on décompose par l'eau et l'acide chlorhydrique et on agite la solution éthérée avec du carbonate de soude pour détruire l'excès d'éther chloré. On obtient finalement un liquide qui bout à 100-105° sous 25 mm.; 185-187° à la pression ordinaire.

7 gr,50 de méthoxy-éthylbenzène ainsi obtenus sont mélangés petit à petit à 11gr,5 de pentachlorure de phosphore; on chauffe ensuite pendant 3 h. à reflux jusqu'à ce que le chlorure de méthyle ait disparu, on décompose le produit de la réaction par de l'eau glacée et on distille le chlorure dans le vide. Il bout entre 87-91° à 14 mm.

8 gr. du chlorure précédent sont chauffés pendant 6 h. à 100° avec 20 cc. de solution de méthylamine à 10 0/0. La phényl-éthyl-méthylamine est isolée de la manière habituelle et on en fait le chlorhydrate en solution éthérée. Le chlorhydrate est très hygroscopique et difficile à obtenir cristallisé.

*Amino-acéto-naphtalène.*

On part pour l'obtenir de l'α-acétonaphtone préparée par la méthode de Rousset en suivant une marche analogue à celle qu'on

emploie pour préparer l'amino-acétophénone en partant de l'hypnone.

On ajoute $1^{gr},2$ de nitrite d'amyle récemment distillé à la solution froide de $0^{gr},023$ de sodium de 7 cc. d'alcool absolu. On mélange à la solution $1^{gr},7$ d'acéto-naphtalène, on agite le mélange et on le maintient pendant 24 h. dans la glacière. Après ce temps on filtre pour séparer la partie solide qu'on lave soigneusement à l'éther.

Le sel sodique du dérivé iso-nitrosé est dissous dans la plus petite quantité d'eau glacée possible, on le décompose par la quantité théorique d'acide acétique, on essore le dérivé iso-nitrosé et on le lave soigneusement avec de l'eau. 1 gr. de ce produit est dissous dans un peu d'alcool et on ajoute à la solution un mélange de 3 gr. de chlorure d'étain avec 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré; bientôt se sépare le sel double de l'amine qu'on recueille par filtration, on le dissout dans l'eau, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique et par évaporation de la solution ou obtient le sel cristallisé qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et décoloration par le noir animal. Il est constitué par des aiguilles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et solubles dans l'alcool chaud.

*Analyse.* (Volhardt). — Subst. $0^{gr},1005$. $AgNO^3$ $4^{cc},33$. — Sol : L,10. — Calculé : Cl 0/0, 15,7. — Trouvé : 15,3.

*1-Aminoacéto-4-méthoxy-naphtalène.*

$$C^{10}H^6 \begin{cases} CO\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \\ OCH^3 \end{cases}$$

Comme matière première, on emploie l'acéto-4-méthoxy-naphtalène préparé par la méthode de Gattermann. On mélange 12 gr. de méthoxy-naphtalène avec 6 gr. de chlorure d'acétyle dilué dans le double de son poids de sulfure de carbone, on ajoute à la solution, par petites portions, 18 gr. de chlorure d'aluminium. Quand la réaction est terminée, on décompose la masse par l'eau glacée, on sépare la couche de sulfure de carbone et, après l'avoir séchée rapidement sur du chlorure de calcium, on évapore le solvant. Le résidu se prend en masse, on le sèche sur des plaques poreuses, on le fait recristalliser dans l'alcool, il fond à 67°. 2 gr. de cette cétone sont ajoutés à une dissolution froide de $0^{gr},23$ de sodium de 7 cc. d'alcool absolu, on y ajoute en refroidissant $1^{gr},2$ de nitrite d'amyle. Le mélange est laissé à la gla-

cière pendant 24 heures. Comme après ce temps, le sel de l'iso-nitroso-acétone s'est mal séparé, on reprend le mélange par un peu d'eau, on enlève par l'éther tout ce qui est soluble dans ce solvant et, après avoir éliminé l'éther par un courant d'air, on précipite le dérivé iso-nitrosé par l'acide acétique ; le produit ainsi obtenu est essoré, lavé à l'eau et on peut l'employer tel quel pour la réduction.

Pour cela, on en dissout 3 gr. dans la plus petite quantité possible d'alcool et on ajoute à la solution un mélange de chlorure stanneux dans 9 cc. d'acide chlorhydrique, au bout de quelque temps, on sépare le sel double, on l'essore, on le mélange avec de l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; par évaporation de la solution filtrée, la chlorhydrate de l'amine cristallise, et on le purifie par l'alcool. C'est un corps peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool chaud.

*Analyse* (Volhardt). — $0^{gr},0750$ Subst. exige 2,90 $AgNO^3$ N/10. — Calculé : 14,1. — Trouvé : 13,7.

### *1-Amino-acéto-4-oxy-naphtalène.*

2 gr. du produit précédent sont chauffés en tube scellé pendant 4 heures à 100° avec 10 cc. d'acide chlorhydrique fumant. Par refroidissement, l'amine phénolique se sépare à l'état de chlorhydrate. C'est un corps blanc qui ne brunit pas à l'air ; il est pratiquement insoluble dans l'eau froide et un peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool chaud.

*Analyse.* — $0^{gr},0780$ Subst. exige 3,20 $NO^3Ag$ N/10. — Calculé : Cl 0/0, 14,9. — Trouvé : 14,8.

## Essais physiologiques.

Manquant de moyens techniques pour faire l'étude complète de l'action sympathomimétique des produits obtenus, je me suis borné à étudier leur action vaso-constrictive qui ne nécessite pas un outillage trop compliqué et qui donne des résultats quantitatifs. J'ai employé la méthode de Trendlenburg qui consiste à faire une circulation artificielle par les pattes postérieures de la grenouille, et à mesure le diamètre des vaisseaux, et, par conséquent, l'action vaso-constrictive par le nombre de gouttes de liquide qui passent à travers.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Pour déterminer que le noyau naphtalénique exerce la même action vaso-constrictive que celle du benzène, et comparer les résultats obtenus par moi avec ceux qui ont été observés par Barger et Dale, j'ai dû, en premier lieu prendre comme point de comparaison un des produits étudiés par ces auteurs, et, en deuxième lieu, en évaluer l'action vaso-constrictive sur la grenouille, par le procédé Trendlenburg; Barger et Dale ont, en effet, surtout fait leurs essais sur le chat dont ils ont éliminé le système nerveux par des méthodes spéciales.

La substance que nous avons choisie est le phényl-méthyl-amino-éthane $C^6H^5.CH^2.CH^2.NH.CH^3$. Ce corps a une action sensiblement égale à celle du phényl-amino-éthane qui dans ces expériences a manifesté une action très marquée sur la tension artérielle (3 mg. suffisent pour provoquer une action intense).

L'action sur les capillaires des pattes de la grenouille est comparable à celle qu'on observe sur le chat, mais elle est moins intense (Voir graphiques 1 et 2).

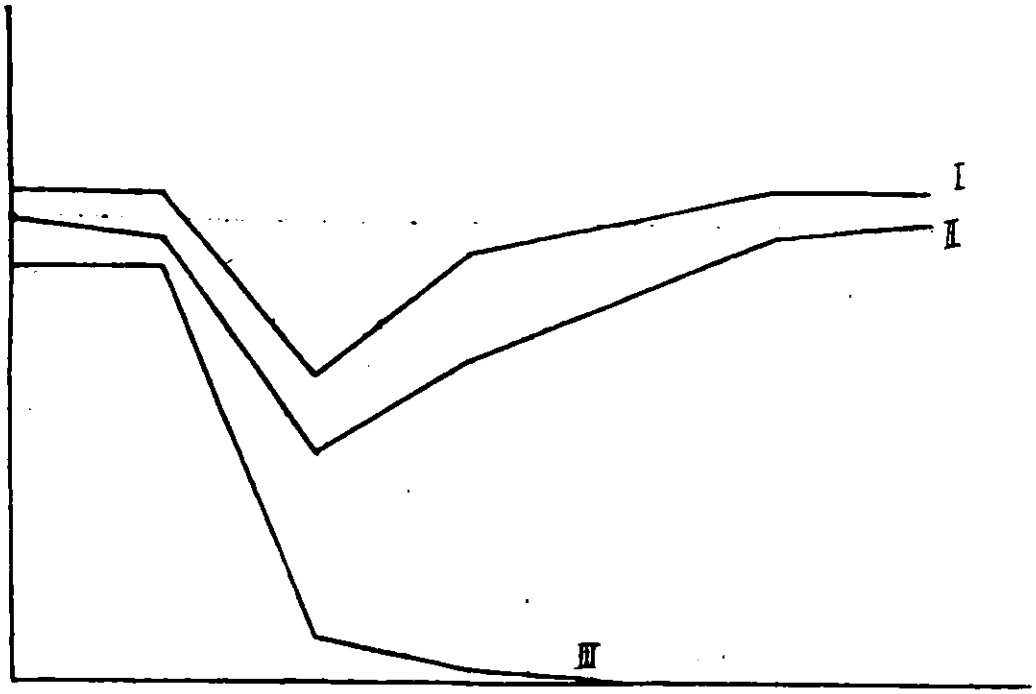



Fig. 1.

Grenouille :

I. 0gr,02 $C^6H^5$-$CH^2$-$CH^2$-$NHCH^3$-HCl

II. 0gr,02 $C^6H^5$-$CHOCH^3$-$CH^2$-$NHCH^3$-HCl

III. 0gr,02 $C^{10}H^7$-$CHOCH^3$-$CH^2$-$NHCH^3$-HCl

(Sur les ordonnées se trouve le nombre de gouttes par minute. Les abcisses représentent le temps en minutes).

Barger affirme que l'introduction d'un oxhydrile dans la chaine latérale n'a presque pas d'influence sur l'action physiologique. J'ai fait la même observation pour le méthoxyle : l'action du phényl-méthyl-amino-éthane et du phényl-méthyl-amino-méthoxy-éthane est en effet sensiblement la même (Voir graphique 1).

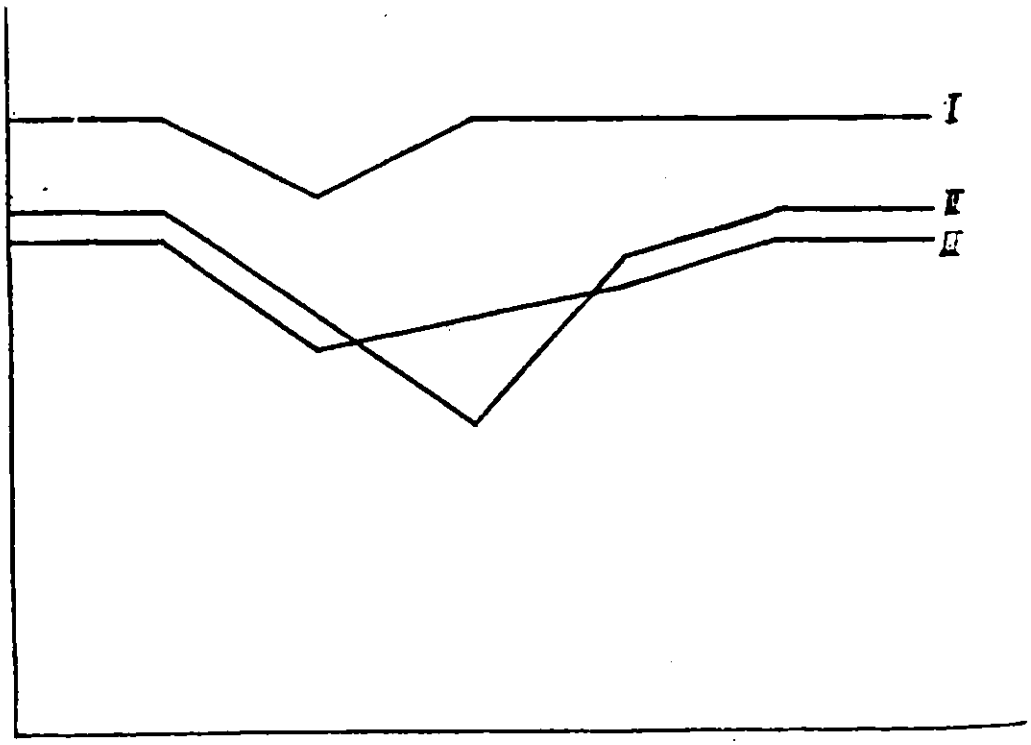



Fig. 2.

Grenouille :

| | | |
|---|---|---|
| I. | 0gr,01 | $C^6H^5$-$CHOCH^3$-$CH^2$-$NHCH^2$-HCl |
| II. | 0gr,0005 | $C^{10}H^7$-$CHOCH^3$-$CH^2$-$NHCH^3$-HCl |
| III. | 0gr,00025 | $C^{10}H^7$-$CHOCH^3$-$CH^2$-$NHCH^3$-HCl |

L'entrée du noyau naphtalénique augmente d'une façon énorme l'action vaso-constrictive de la molécule ainsi qu'on peut le constater dans le graphique 1 qui illustre l'action obtenue par des doses égales aux produits essayés. J'ai essayé d'établir la valeur approximative de l'augmentation de l'action vaso-constrictive quand on substitue le noyau naphtalénique à celui du benzène et, pour cela, prenant comme point de départ l'action provoquée par 0,01 de phényl-méthyl-amino-méthoxy-éthane, j'ai évalué la dose minimum du dérivé correspondant naphtalénique pour obtenir les mêmes résultats. Ces expériences ont figuré dans le graphique 2 qui montre que l'influence du noyau naphtalénique se traduit par une action vaso-constrictive *40 fois* plus forte que celle qui est provoquée par le benzène.

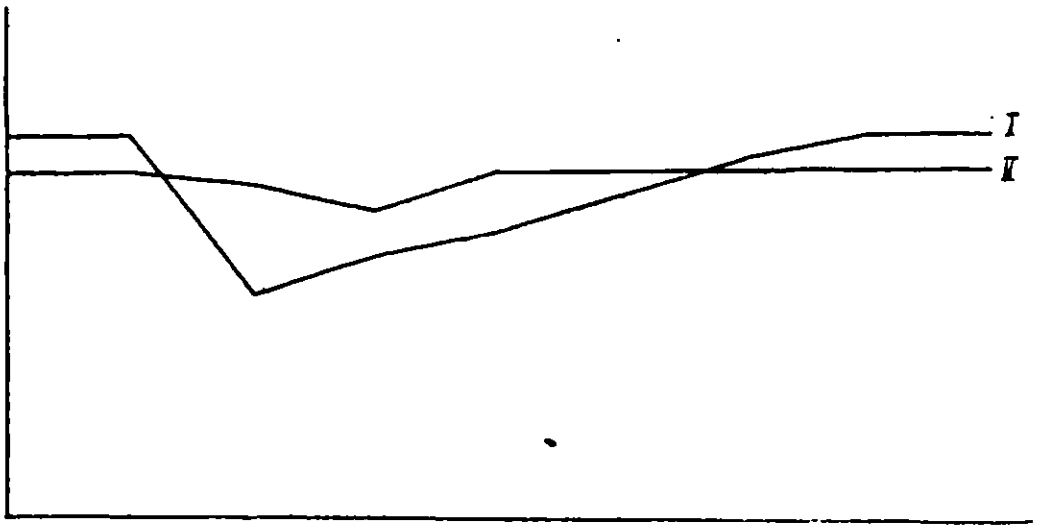



Fig. 3.

Crapaud :

I. 0gr,003 $C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\CO\text{-}CH^{2}\text{-}NH^{2}\text{-}HCl\end{cases}$

II. 0gr,003 $C^{10}H^{7}\text{-}CHOCH^{3}\text{-}CH^{2}\text{-}NH^{2}\text{-}HCl$

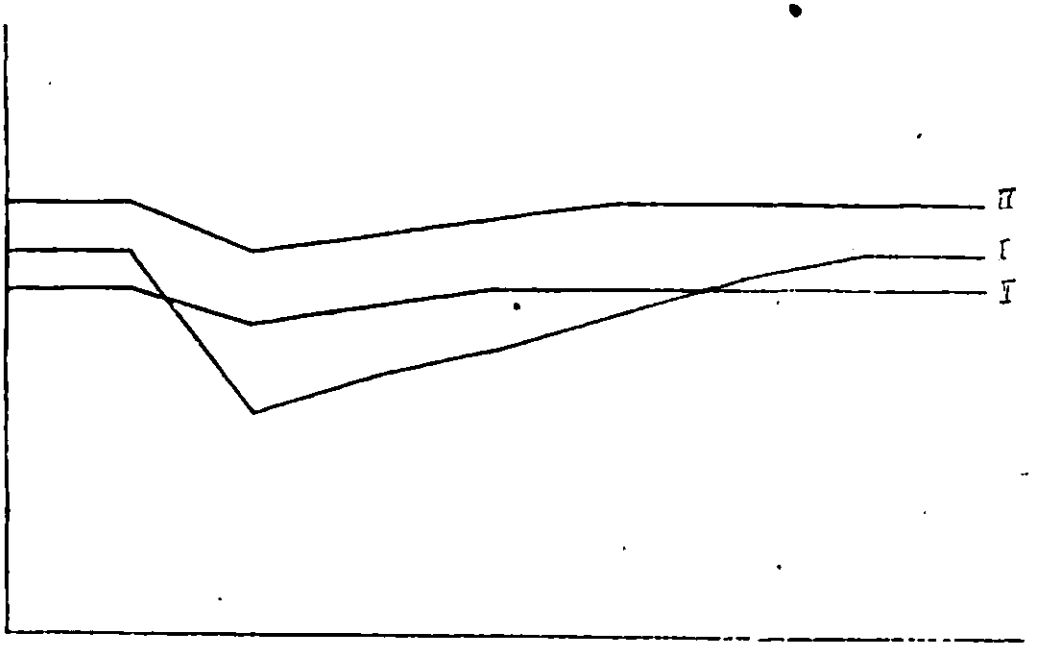



Fig. 4.

Crapaud :

I. 0gr,003 $C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\CO\text{-}CH^{2}\text{-}NH^{2}\text{-}HCl\end{cases}$

II. 0gr,02 $C^{10}H^{7}\text{-}CO\text{-}CH^{2}\text{-}NH^{2}\text{-}HCl$

III. 0gr,006 $C^{10}H^{6}\begin{cases}OCH^{3}\\CO\text{-}CH^{2}\text{-}NH^{2}\text{-}HCl\end{cases}$

2° L'introduction d'un oxhydrile en position α par rapport à la chaîne latérale augmente notablement l'action sympathomimétique des dérivés du benzène, c'est ainsi que Barger a montré que l'hydroxy-phényl-amino-éthane est 3 à 5 fois plus actif que le phényl-amino-éthane sans fonction phénolique; il était intéressant de savoir s'il en est de même dans la série du naphtalène.

J'ai pris comme type dans ces recherches le 1-oxy-4-amino-acéto-naphtalène. Dans cette classe de composés, l'entrée d'une fonction cétonique dans la chaîne latérale diminue l'action sur le sympathique. C'est ainsi que Barger a observé que l'hydroxy-amino-acéto-phénol est environ 10 fois moins actif que l'hydroxy-phényl-amino-éthane. J'ai trouvé que le 1-oxy-4-amino-acéto-naphtalène possède une action vaso-constrictive très marquée, il est plus actif que le dérivé correspondant sans oxhydrile dans le noyau et sans carbonyle dans la chaîne. Le graphique 3 montre l'action vaso-constrictive des doses égales des 2 amines. Enfin, j'ai établi la part qui correspond à l'oxhydrile phénolique libre, en comparaison avec l'oxhydrile phénolique dans lequel l'hydrogène est remplacé par un groupe méthyle. J'ai comparé également l'action de ces 2 substances à celle des amines dépourvues de fonction phénolique. Le graphique 4 montre d'une façon évidente l'action de l'oxhydrile libre.

(Laboratoire de la Junta para ampliaciones de Estudios, Madrid).

## N° 73. — Distribution et migration des matières salines chez un végétal annuel; par M. G. ANDRÉ.

(30.9.1919).

Il m'a paru intéressant de déterminer la répartition des matières salines et de l'azote chez un végétal annuel d'assez grandes dimensions, arrivé au terme de son développement.

J'ai choisi, à cet effet, le grand Soleil (*Helianthus annuus L.*). Cette plante a été l'objet, surtout en ce qui concerne la composition de ses graines, de travaux nombreux. Les sujets vigoureux auxquels je me suis adressé, d'une hauteur moyenne de 1 m. 60, portaient un capitule unique terminal, d'un diamètre moyen de 0 m. 25, sans bourgeons latéraux. Ils avaient végété dans un sol argilo-calcaire assez riche. Sur de pareils sujets on peut étudier avec facilité les résultats de la migration minérale en fin de végétation et connaître exactement quelles sont la nature et les proportions des matières fondamentales qui ont émigré vers les graines.

Le 28 septembre 1917, on a enlevé du sol deux pieds de grand Soleil aussi semblables que possible, dont les graines étaient par-

venues à maturité. Le poids de la matière, séchée à 110°, de ces deux pieds était le suivant (on a fait deux lots avec les tiges que l'on a coupées arbitrairement à la moitié de leur longueur) :

| | | gr |
|---|---|---|
| Racines | | 135,3 |
| Tiges | partie inférieure | 240,0 |
| | partie supérieure | 142,0 |
| Feuilles | | 206,0 |
| Capitules | | 208,5 |
| Graines | | 248,1 |
| Total | | 1179,9 |

Voici la composition minérale, *rapportée à un sujet*, dont on a supposé le poids moyen égal à la moitié du poids des deux sujets réunis.

| | Poids de la matière séchée à 110°. | Azote total. | $P^2O^5$. | $SO^3$. | CaO. | MgO. | $K^2O$. | Cendres totales. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Racines | 67,65 | 0,2300 | 0,1813 | 0,1082 | 0,3517 | 0,1488 | 1,1094 | 3,3554 |
| Tiges p. inf. | 120,00 | 0,3600 | 0,2347 | 0,5040 | 0,8520 | 0,3120 | 2,0040 | 5,8440 |
| Tiges p. sup. | 71,00 | 0,3266 | 0,2160 | 0,1562 | 0,6461 | 0,2840 | 2,1584 | 5,3534 |
| Feuilles | 103,00 | 1,6068 | 0,5596 | 1,6995 | 9,1155 | 1,8746 | 2,3587 | 26,6461 |
| Capitules | 104,25 | 1,0529 | 0,7778 | 0,4576 | 1,4292 | 0,2814 | 4,0657 | 10,0184 |
| Graines | 124,05 | 3,1260 | 1,4109 | 0,5830 | 0,5210 | 0,6202 | 1,4637 | 5,8799 |
| Total | 589,95 | 6,7023 | 3,3803 | 3,5085 | 12,9155 | 3,5210 | 13,1599 | 57,0972 |

Dans le tableau suivant, figurent les *poids relatifs* de matière ; le sujet étant supposé renfermer 100 d'azote, 100 d'acide phosphorique, etc :

| | Matière séchée à 110°. | Azote total. | $P^2O^5$. | $SO^3$. | CaO. | MgO. | $K^2O$. | Cendres totales. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Racines | 11.46 | 3.43 | 5.37 | 3.09 | 2.72 | 4.22 | 8.43 | 5.87 |
| Tiges p. inf. | 20.34 | 5.37 | 6.94 | 14.37 | 6.59 | 8.86 | 15.23 | 10.24 |
| Tiges p. sup. | 12.03 | 4.87 | 6.39 | 4.45 | 5.00 | 8.07 | 16.40 | 9.38 |
| Feuilles | 17.46 | 23.97 | 16.55 | 48.44 | 70.60 | 53.24 | 17.92 | 46.66 |
| Capitules | 17.67 | 15.71 | 23.01 | 13.04 | 11.06 | 8.00 | 30.89 | 17.55 |
| Graines | 21.04 | 46.65 | 41.74 | 16.61 | 4.03 | 17.61 | 11.13 | 10.30 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 109.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Enfin, dans le tableau suivant, figurent la *composition centésimale des cendres* et le pourcentage en cendres et en azote total de la matière séchée à 110° :

| | Pour 100 de la matière sèche. | | Pour 100 des cendres totales. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cendres. | Azote. | $P^2O^5$. | $SO^3$. | CaO. | MgO. | $K^2O$. |
| Racines | 4.96 | 0.34 | 5.40 | 3.22 | 10.48 | 4.43 | 33.06 |
| Tiges p. inf. | 4.87 | 0.30 | 4.01 | 8.62 | 14.58 | 5.34 | 34.29 |
| Tiges p. sup. | 7.54 | 0.46 | 4.03 | 2.91 | 12.07 | 5.30 | 40.31 |
| Feuilles | 25.87 | 1.56 | 2.10 | 6.37 | 34.21 | 7.03 | 8.84 |
| Capitules | 9.61 | 1.01 | 7.76 | 4.56 | 14.26 | 2.80 | 40.58 |
| Graines | 4.74 | 2.52 | 23.99 | 9.91 | 8.86 | 10.54 | 24.89 |

Les tableaux ci-dessus se prêtent aux remarques suivantes.

Le poids sec de la *racine* représente 11.46 0/0 du poids de la plante totale. Ainsi qu'il arrive chez presque tous les végétaux annuels, le poids des cendres totales de cet organe est faible en fin de végétation : il ne figure, en effet, dans le cas actuel que pour 5.87 0/0 du poids des cendres de la plante entière. Ces cendres sont pauvres en acides phosphorique et sulfurique (1), riches en potasse, puisque cette base entre pour un tiers (33.06) dans le total des cendres. Quant à l'azote, sa proportion est faible (3.43 0/0 de l'azote contenu dans la plante entière).

La *tige* (partie inférieure et supérieure) se conduit, sous le rapport de la proportion des matières salines qu'elle contient, à peu près comme la racine. Ses cendres sont un peu plus pauvres en acide phosphorique ; la potasse y est abondante ainsi qu'il arrive chez beaucoup de tiges de plantes annuelles qui en emmagasinent de fortes quantités. Cette ascension de la potasse dans le végétal se produit souvent jusqu'aux limites extrêmes de la végétation sans profit pour lui. Dans le cas actuel, la tige ne renfermait pas de nitrates.

Les *feuilles*, dont le poids sec s'élève à un peu plus du sixième de celui de la plante totale, renferment presque la moitié (46.66 0/0) des cendres de la plante entière, le quart environ de l'azote, le sixième de l'acide phosphorique et presque la moitié du soufre total (48,44 0/0). La teneur des cendres en chaux et en magnésie

(1) On a dosé dans chacune des parties de la plante le phosphore et le soufre *totaux*, que l'on a comptés en acides phosphorique et sulfurique.

est considérable, alors que la potasse n'y figure qu'en beaucoup plus faibles proportions. Ce sont là des faits que l'on observe assez généralement. La chaux, peu utilisée par les graines, n'émigre que difficilement. D'ailleurs, elle se dépose dans les feuilles sous forme de sels insolubles ou peu diffusibles. Quant à la potasse, elle abandonne le plus souvent les feuilles à l'époque de la migration de l'azote et de l'acide phosphorique vers les graines. Ces feuilles renferment 70.60 0/0 de la chaux contenue dans la plante entière et 53.24 0/0 de la magnésie.

Le *capitule*, volumineux, dont le poids sec est à peu près égal à celui des feuilles, fournit un pourcentage de cendres beaucoup moins élevé que celui de ces derniers organes, mais l'acide phosphorique, et surtout la potasse, figurent dans ces cendres dans de fortes proportions. La richesse en potasse et en chaux est comparable à celle de la tige dont le capitule est l'épanouissement. Par rapport à la plante entière, on remarquera que la potasse fournit le chiffre le plus élevé (30.89 0/0 de la potasse totale).

Les *graines*, dont le poids sec représente environ le cinquième du poids sec total de la plante, et dont le poids des cendres n'est que le dixième de celui des cendres de la plante entière, renferment près de la moitié de l'azote (46.65) du végétal et 41.7 0/0 de l'acide phosphorique. On voit, par cet exemple — et l'on en rencontre de pareils dans beaucoup de plantes annuelles — combien est actif le mouvement de migration qui emporte vers les graines les deux substances fondamentales de sa constitution.

Il arrive fréquemment que, pour les céréales en particulier, le taux de l'azote et celui de l'acide phosphorique est, par rapport au taux de ces deux éléments dans la plante entière, encore plus élevé chez les graines à l'époque de la maturation. Mais, dans ce cas, le poids relatif des graines, comparé au poids de la plante totale, dépasse de beaucoup celui que l'on observe chez le grand Soleil où il ne s'élève qu'au cinquième de la plante entière.

Les cendres de la graine du grand Soleil sont assez riches en potasse : à cet égard, elles n'offrent rien de particulier à signaler. Le poids de cette potasse ne s'élève qu'à 11.12 0/0 de l'alcali contenu dans la plante entière. La magnésie est plus abondante que la chaux, ainsi qu'il arrive chez toutes les graines : un peu plus du sixième de cette base contenu dans la plante entière a émigré dans les graines.

On voit, en résumé, quelle est l'intensité du mouvement de migration des principes nutritifs vers les graines chez une plante qui comporte un grand nombre de fleurs réunies sur un réceptacle commun.

## N° 74. — Sur l'origine des gisements de carbonate de soude du Pérou ; par M. Emm. POZZI-ESCOT.

(13.9.1919)

L'existence de gisements de carbonate de soude au Pérou est un fait connu et indiqué dans les Traités de chimie. J'ai publié il y a quelques années (*Bull.* (4), t. 15, p. 96 ; 1914) une note sur les eaux alcalines et sulfureuses du lac de Huacachina, situé à proximité de la ville d'Ica, dans le sud du Pérou. Au cours d'une mission d'études industrielles, ayant pour objet de rechercher la valeur des gisements de sels alcalins, carbonates et sulfates, existant dans les environs du port de Pieso (à petite distance d'Ica), j'ai revu la région en question et je suis à même de compléter aujourd'hui les données de ma précédente note.

Depuis longtemps on connaît les soudes du Pérou, au moins de ouï-dire, et de nombreuses analyses d'*urao* et de *trona* d'origine péruvienne ont été publiées. Les sels alcalins sodiques forment tout le long de la côte du Pacifique de grands gisements, quant à l'extension, mais de très faible puissance. Ces gisements sont exclusivement superficiels, au moins qui ceux me sont connus, et qui sont les seuls dont on ait tenté l'exploitation ; suivant une croyance générale, le produit alcalin s'y reproduit, aussi les a-t-on appelé des *criaderos* et c'est bien aussi la conclusion de mes observations, quoique je donne à la reproduction une excessive lenteur.

Jusqu'ici on use sur une petite échelle ces produits alcalins, particulièrement dans les savonneries indigènes qui emploient ce produit au lieu de sel, sous le nom de *salado*, qui rappelle l'énorme proportion de chlorure qu'il contient ; la consommation, à Lima même, ne dépasse pas quelques tonnes annuellement. A la suite d'un examen tout à fait superficiel des possibilités des gisements, il s'est formé une Société pour transformer ces produits en carbonate de soude par le procédé de Leblanc ; mais, ainsi qu'il était possible de le prévoir, cette Société ayant omis toute étude théorique préliminaire n'a pu parvenir à ses fins ; elle s'est limitée à de coûteux essais industriels, sans plan déterminé, puis a dû fermer ses portes. Je dois dire à cette occasion qu'il existe de grandes difficultés industrielles à traiter au four Leblanc des produits de composition aussi peu homogène que le sont les sels en question, renfermant en moyenne, très élastique, environ 20 0/0 de bicarbonate de soude combiné au carbonate, plus ou moins 35 0/0 de

sulfate, et le reste formé par du chlorure de sodium et de l'humidité. Par fusion au creuset de fer, en milieu oxydant, on arrive facilement à obtenir un produit blanc, un peu hygroscopique, très fortement alcalin ; les quelques tonnes que j'ai préparées dans ma fabrique ont été avantageusement utilisées comme charge dans la fabrication des savons. Les solutions du produit brut, saturées à chaud, ne cristallisent pas au refroidissement sinon au bout de plusieurs semaines ; refroidies fortement par une machine frigorifique, elles se prennent en masse ; il est alors possible d'éliminer à la centrifuge une forte part du chlorure de sodium. Le produit d'une première cristallisation est hygroscopique.

Au cours de la période passée, la pénurie du verre manufacturé a appelé l'attention des industriels péruviens sur la nécessité d'élaborer le verre à bouteilles, et ils ont tout de suite pensé mettre à à profit les sels alcalins dont il est question. Différents rapports d'ingénieurs attribuaient effectivement une grande valeur à ces gisements, dont la propriété a été vivement défendue dans ces dernières années; il est évident que si leur puissance avait été en relation avec l'opinion courante, ils auraient offert des facilités spéciales aux industries qui ne demandent pas du carbonate pur et pouvent être satisfaites avec des mélanges de sulfate et de carbonate.

Jusqu'ici l'opinion technique ayant cours au Pérou donne aux gisements en question et particulièrement à ceux de la Puntilla, situés à quelques kilomètres de Pisco, une importance considérable; c'est à peine cependant si l'on peut y trouver quelques tonnes de produit, fait d'autant plus important à mettre en relief qu'on a exagéré d'avantage l'opinion contraire.

J'ai trouvé dans les déserts de sable des environs de Pisco un certain nombre de gisements. Il est nécessaire de décrire ces gisements pour permettre de comprendre le mécanisme de la formation des carbonates naturels dans cette région. Le désert se présente avec des caractères comparables à ceux de certaines régions du Maroc; dunes de sables, oasis de palmiers dattiers, quelques taches vertes formées par des arbousiers recouvrant de leur maigre végétation en quelques endroits jusqu'à deux hectares d'un seul tenant; une température torride, s'élevant à plus de 36 degrés à l'ombre pendant mon séjour, mais très supportable malgré cela en raison du vent très violent et frais qui vient de l'Océan se trouvant à quelques pas et du courant froid de Humboldt; le sol légèrement ondulé par les dunes va graduellement vers l'océan. Très souvent on croit se trouver en présence d'un champ de

neige : c'est du sel, en énormes blocs bouleversés par les forces de l'hydratation au cours des différentes saisons et d'un blanc éblouissant, qui s'étend sur de nombreux hectares et disparaît en s'enfonçant dans le sol ; le sable en tous autres endroits recouvre le sol.

On trouve toujours le niveau hydrostatique à une très faible profondeur, quelquefois 50 centimètres, rarement plus de 2 m. 50. et partout où il y a une dépression naturelle ou artificielle cette eau reprend son niveau et forme des marécages salés où croissent en abondance les végétaux propres aux salines, particulièrement abondants en raison de la température. L'eau du sous-sol est généralement potable, et ce n'est qu'aux affleurements qu'elle prend contact avec le chlorure de sodium superficiel et se sature. C'est dans ces dépressions que se forment les sels alcalins et particulièrement dans les dépressions artificielles creusées jusqu'au niveau de l'eau, au temps de la domination espagnole, pour profiter de l'humidité du sous-sol et pratiquer certaines cultures. On trouve en effet de grandes tranchées creusées quelques fois jusqu'à 3 mètres au-dessous du niveau du sol et dont la superficie va jusqu'à plus de 3 hectares ; ces *pozas* sont naturellement entourées d'un haut mur de sel.

Par un phénomène très naturel, les sulfates du sol, plus solubles que les chlorures, s'accumulent dans ces eaux ; sous l'action de végétaux et surtout des algues, ils sont lentement réduits à l'état de sulfures ; on trouve assez souvent des endroits où l'eau manifeste nettement la réaction des sulfures alcalins au nitroprussiate de soude. Ces sulfures, il est facile de le concevoir, sont détruits par l'acide carbonique soit atmosphérique, soit des combustions végétatives locales, et il y a formation de carbonate et de bicarbonate. Voilà qui explique pourquoi les croûtes salines qui se forment à la longue et très lentement dans ces lagunes ou sol humide, sont des mélanges de richesse excessivement variable en carbonate, bicarbonate, sulfate et chlorure; il n'est pas possible de trouver deux blocs de ces sels ayant la même composition analytique. Celà démontre péremptoirement qu'il n'y a pas eu cristallisation au sein d'une eau mère, mais formation locale.

Il n'est pas possible d'attribuer à une action du chlorure de sodium ou du sulfate de sodium sur des sels calciques, la formation du carbonate ; sans doute il existe des sels calciques, surtout du sulfate de calcium très pur à peu de distance ; également des blocs de calcaire émergent au milieu des sables de-ci de-là en crêtes blanches élevées souvent de 8 à 10 mètres sur les sables du

désert; mais jamais je n'ai trouvé trace de décompositions, ni de sels de chaux dans les eaux du sous-sol en relation avec les gisements alcalins, et jamais ces eaux ne renferment de carbonate de soude, lequel est toujours de formation absolument locale et superficielle : il nait bien de l'évaporation de l'eau, mais à l'endroit même où il se forme ; toujours sur des végétaux.

Un phénomène de cette nature pourrait sans doute donner heu à des gisements excessivement importants s'il était continu (et qui sait si les dépôts de borates n'ont pas une origine de cet ordre?) mais il ne peut y avoir formation de carbonate sans réduction de sulfate et les sulfates ne proviennent que de la masse de sel voisine, par des phénomènes de dissolution très lents, car il ne pleut jamais dans ces régions. Sans doute ou pourrait par une irrigation artificielle augmenter beaucoup la quantité de sulfates, mais cette masse de sulfate est elle-même limitée aux couches de sels marin, très peu sulfatés, du voisinage.

On voit donc par ce qui précède que nos gisements alcalins du Pérou ne sauraient être comparés à ceux de l'Afrique centrale ou de l'Amérique du Nord.

Lima-Pérou, juillet 1919,

## N° 75. — Dosage du lactose dans les laits altérés ; par M. E. HILDT.

(7.10.1919).

Les laits bichromatés destinés aux expertises s'altèrent plus ou moins rapidement suivant la saison ; mais cette altération porte surtout sur le lactose et, si l'on n'en tient pas compte dans l'analyse, on s'expose à trouver des résultats notablement différents pour l'extrait sec à 100° et l'extrait calculé au moyen des éléments dosés ainsi que pour les extraits dégraissés correspondants. C'est ce qui explique comment à une diminution quelquefois notable de l'extrait sec à 100° peut correspondre une augmentation apparente du lactose bien que ce sucre ne puisse qu'avoir diminué par l'action des ferments ou pour d'autres causes.

Cette augmentation apparente du pouvoir réducteur d'un lactosérum ne peut s'expliquer que par l'hydrolyse partielle du lactose, car ce dissacharide qui cristallise avec une molécule d'eau, peut fixer cette molécule pour former deux monosaccharides plus réducteurs que lui, ainsi que l'a montré directement Ost (*Ber.* **23**, **2**, 3010) en hydrolysant des solutions de lactose pur par les acides minéraux dilués et la chaleur ; ce qui nous a conduit à

utiliser comme catalyseurs des sulfoconjugués de la série aromatique (*C. R.*, t. **167**, p. 756) qui permettent d'effectuer sans perte l'hydrolyse complète d'un lacto-sérum et par suite la détermination cuprométrique exacte du lactose réel qu'il renferme et surtout du lactose total en puissance.

Avant de donner la technique détaillée de ce procédé d'hydrolyse appliqué aux laits, nous allons donner les valeurs relatives des titres de la liqueur cupro-potassique usuelle, en solutions séparées, c'est-à-dire les quantités de lactose hydraté, anhydre ou dédoublé, nécessaires pour réduire exactement à l'ébullition 10 cc. d'une liqueur cuprique contenant 35 gr. $SO^4Cu$ 5 Aq. par litre. Pour la commodité du calcul, nous désignerons les différentes valeurs du lactose par les symboles (L H), (L A) et (L I); cette dernière par analogie avec le sucre interverti, désigné habituellelement par (S I) et dont l'usage est commode pour le titrage de la liqueur cupro-alcaline.

Les relations suivantes ont été vérifiées par un grand nombre de dosages :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sucre interverti ..... | (S I) | = 0,05 | = (S I) × 1,000 | = (L I) × 0,976 |
| Lactose hydraté ..... | (L H) | = 0,071 | = (S I) × 1,425 | = (L I) × 1,392 |
| Lactose anhydre..... | (L A) | = 0,0674 | = (S I) × 1,353 | = (L I) × 1,307 |
| Lactose hydrolysé... | (L I) | = 0,051 | = (S I) × 1,020 | = (L I) × 1,000 |

Pour obtenir un lacto-sérum dilué au 1/10 et muni de son catalyseur, on verse dans une fiole jaugée de 100 cc., 10 cc. de lait, 3 cc. de métaphosphale de soude à 5 0/0, 60 à 70 cc. d'eau distillée et 1 cc. d'acide sulfurique normal. Après agitation, on ajoute 20 cc. d'un catalyseur renfermant par litre 180 gr. de phénol- ou de benzène-sulfonate de soude et 49 gr. d'acide sulfurique pur; on complète à 100 cc. le contenu de la fiole jaugée avec de l'eau distillée, on mélange par agitation et on filtre après repos suffisant.

50 cc. de lacto-sérum filtré sont alors chauffés à 98-100° pendant six heures dans une étuve ou dans l'eau bouillante. Cette opération étant faite dans une fiole jaugée, on rétablit, après refroidissement, le volume primitif avec de l'eau distillée et on rend la solution homogène avant de procéder au titrage cuprométrique qui donne le pouvoir réducteur *réel* S' du lacto-sérum, exprimé en (L I) de préférence, car on obtient ainsi la valeur réelle équivalente du lactose hydraté (L H).

On voit par ce qui précède que le pouvoir réducteur d'un lacto-sérum, incomplètement hydrolysé, n'a aucune signification par

lui-même puisqu'il est dû à l'action de trois sucres réducteurs; mais la mesure de ce pouvoir réducteur *apparent* S, peut être utile, si on l'exprime en (L I), car il permet de calculer le lactose *vrai* résiduel et de corriger l'extrait à 100° dans lequel le lactose vrai seul perd son eau de cristallisation, tandis que, pour le lactose hydrolysé, cette eau s'est fixée sur les monosaccharides formés. La quantité d'eau à ajouter de ce chef à l'extrait n'est pas toujours négligeable ainsi qu'on le verra plus loin.

Si l'on désigne par $x$ la teneur en lactose hydraté et par $y$ la teneur en lactose inverti pour 100 cc. de lacto-sérum, par $n$ le nombre de cc. de ce lacto-sérum qu'il a fallu pour décolorer 10 cc. de liqueur cupropotassique, avant hydrolyse totale, et par $n'$ le nombre de cc. utilisés après hydrolyse totale, ces $n$ et $n'$ cc. renferment en puissance ou en réalité des quantités de (L I) représentées par :

$$\frac{100 \times 0,051}{n} \quad \text{et} \quad \frac{100 \times 0,051}{n'} \quad \text{ou} \quad \frac{5,1}{n} \quad \text{et} \quad \frac{5,1}{n'}$$

d'autre part, les $x$ gr. de L H non hydrolysés représentent :

$$\frac{x}{1,392} \text{ Gr. de (L I)}$$

en tant que pouvoir réducteur, on peut donc écrire :

$$(1) \quad \frac{x}{1,392} + y = \frac{5,1}{n} \qquad (2) \quad x + y = \frac{5,1}{n'}$$

d'où :

$$x\left(1 - \frac{1}{1,392}\right) = 5,1\left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n}\right) = 5,1\,\frac{n - n}{n \times n'}$$

$$x = \frac{1,392}{0,392} \times 5,1 \times \frac{n - n'}{nn'}$$

$$x = 18,11\,\frac{n - n'}{nn'}$$

Connaissant $x$ on peut tirer :

$$y = \frac{5,1}{n'} - \frac{18,11}{n'} + \frac{18,11}{n}$$

$$y = \frac{18,11}{n} - \frac{13,01}{n'}$$

Pour que $y$ soit positif, il faut que l'on ait toujours .

$$\frac{18,11}{n} > \frac{13,01}{n'} \quad \text{ou} \quad \frac{n}{n'} < \frac{18,11}{13,01} \qquad n < 1,392\,n'$$

Quant à $x$, il faut que $n'$ soit $< n$ ce qui est évident, le pouvoir réducteur du lactose inverti étant plus grand que celui du lactose hydraté. Pour un lait normal : $n = n' \times 1.392$ et $y = 0$. Pour un lait qui serait complètement hydrolysé, $n = n'$ et $x = 0$.

Le seul intérêt qu'il y ait à connaître $y$, c'est que le lactose hydrolysé qu'il représente ne peut plus perdre son eau à 100°, tandis que $x$, qui représente le lactose hydraté, peut perdre :

$$x \frac{18}{360} \quad \text{ou} \quad x \times 0{,}05 \text{ d'eau dans l'extrait sec à } 100^\circ$$

Si l'on préfère ne pas corriger l'extrait, il faut calculer $x'$ en (L A), lactose anhydre, en utilisant la relation (L A) = L H) $\times$ 0.95.

Pour fixer les idées, voici une application du calcul précédent à 3 laits très différents désignés par A.B.C., C étant un lait frais, A et B des laits de 2 et 3 mois plus ou moins mouillés.

| ÉCHANTILLONS. | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Extrait (100°) | 111,5 | 96,1 | 108,1 |
| Extrait (vide) | 119,4 | 99.1 | » |
| Beurre | 33,8 | 20,8 | 24,6 |
| Extrait dégraissé (différence) | 85,6 | 78,3 | 83,5 |
| Perte d'extrait à 100° | 7,9 | 3,0 | » |
| Acidité (lactique) | 4,8 | 4,9 | 4,5 |
| Lactose total (hydraté) | 39,5 | 38,9 | » |
| Lactose total (anhydre) | » | » | 38,5 |
| Caséine | 33,8 | 27,2 | 34,1 |
| Cendres | 7,0 | 6,5 | 6,8 |
| Extrait dégraissé (somme) | 85,1 | 77,5 | 83,7 |
| $x$ (L H) | 13,13 | 27,0 | 40,17 |
| $x$ (L A) | 12,37 | 25,7 | 38,30 |
| Perte d'eau de $x$ à 100° | 0,76 | 1,3 | 2,17 |

Ce tableau analytique montre que l'eau perdue par le lactose hydraté résiduel ne représente, pour le lait A, que le 1/10 et pour le lait B, que la moitié environ de la perte totale de l'extrait à 100°. Il importe donc de déterminer les autres pertes, si l'on s'en tient aux extraits à 100°. Quant au lait C non altéré, il vérifie par identité, la relation générale $n = 1{,}392\, n'$, $x$ représentant dans ce cas le lactose total hydraté.

On peut en même temps remarquer que dans l'analyse des laits frais surtout, la transformation du lactose hydraté en lactose anhydre est d'autant moins négligeable qu'il y a plus de lactose, la

perte d'eau à 100° subie par le lactose, pouvant représenter 2 à 3 gr. dans l'extrait sec.

On a vu, dans l'exemple du lait A, l'importance des pertes d'extrait à 100° ; elles sont souvent plus fortes encore et dues à un phénomène de caramélisation mieux connu depuis les travaux de Maillard (Genèse des matières protéiques et des matières humiques, Masson 1913.)

Dans la note citée plus haut, nous avons déjà montré que le dosage du sucre dans l'extrait à 100° démontre la disparition d'une partie notable des sucres réducteurs pendant le chauffage à 100° des extraits secs dans le vide. Ces extraits prennent de suite à l'étuve l'odeur caractéristique et la couleur foncée des produits mélanoïdiques de Maillard, avec perte d'eau et d'acide carbonique; mais ce dernier ne se retrouve plus qu'en quantité très faible en comparaison de celle qui correspondrait à $1CO^2$ pour $12H^2O$, dans les expériences de Maillard, et il est possible qu'il faille voir là une explication très naturelle des quantités considérables d'acide carbonique que renferment souvent les laits bichromatés, en l'absence d'autres produits de fermentation, la réaction de Maillard étant aseptique et pouvant, avec le temps, se produire à température modérée.

Les extraits secs à 100° ne peuvent donc donner aucune indication utile lorsqu'ils sont caramélisés et, à défaut de l'extrait dans le vide qui demande un temps fort long, il reste l'extrait calculé au moyen de tous les éléments dosables, y compris l'acidité, calculée en acide lactique, qui représente une partie du lactose initial. Une partie de l'azote provenant de l'hydrolyse partielle de la caséine se trouvant fixée dans les produits mélanoïdiques, la caséine devra être dosée par l'azote total, mais aucun élément ne peut légitimement être dosé par différence et en particulier le lactose partiellement hydrolysé ne peut être dosé que par le procédé que nous venons d'exposer.

---

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Sur les coefficients d'aimantation de l'oxygène, de l'oxyde azotique et la théorie du magnéton ; Ed. BAUER, P. WEISS** et **Ang. PICARD** (*C. R.*, t. **167**, p. 484 ; 9.1918).

**Sur l'hétérogénéité de l'acier**; **H. LE CHATELIER** et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **167**, p. 472; 9.1918). — L'attaque par des réactifs chimiques appropriés, $SO^4H^2$, I, sol. de Stead, d'un acier marchand, préalablement poli, dessine sur la surface des plages diversement colorées et inégalement creusées qui accusent une hétérogénéité profonde du métal. Alors que l'hétérogénéité microscopique est due à l'inégale répartition du C, l'hétérogénéité macrographique était attribuée en bloc aux impuretés de l'acier; elle dépend, en réalité, de l'O resté en sol. solide dans le métal. O existe en sol. dans le métal fondu, et par la solidification, une partie reste en sol. solide, répartie inégalement, les parties de l'acier solidifiées les dernières étant plus riches en O. La comp. variant progressivement, les contours de séparation apparaissent estompés. R. FABRE.

**La thermo-électricité du tungstène**; **H. PECHEUX** (*C. R.*, t. **167**, p. 487; 9.1918). — L'accroissement du pouvoir thermoélectrique est d'autant plus élevé que la teneur en Fe de l'échantillon est plus grande; le recuit relève celui de tous les couples, d'autant plus que le filament est moins écroui. Dans la série thermo-électrique, W se place entre Cu et Pt. R. FABRE.

**Efforts internes développés dans les métanx et alliages par l'effet d'un refroidissement rapide**; **M. PORTEVIN** (*C. R.*, t. **167**, p. 531; 10.1917). — Méthode de Heyn et Bauer, utilisée à l'étude des efforts internes créés, lors du refroidissement rapide, par immersion dans l'eau, de cylindres de métaux ou alliages. Elle permet de faire un choix judicieux des conditions de refroidissement de certains aciers suivant le but qu'on se propose et la destination des pièces. R. FABRE.

**Sur l'élasticité du ciment pur**; **L. JOUANE** (*C. R.*, t. **167**, p. 591; 10.1918). — Les propr. élastiques des mortiers et bétons de ciment sont étudiées en faisant agir des forces très faibles et convenablement appliquées aux éprouvettes. Les déformations sont proportionnelles aux forces et il n'y a pas de déformations permanentes. On peut en déduire la valeur du coef. d'élasticité.

R. FABRE.

**Sur l'interversion du sucre de canne par la silice colloïdale**; **ALBERT** et **ALEXANDRE MARY** (*C. R.*, t. **167**, p. **644**; 10.1918). — $SiO^2$ colloïdale, à l'instar des ac. minéraux, $C^2H^4O^2$,

invertine, et des hydrosols de Pd, Au et Pt, intervertit le saccharose d'une façon appréciable. Son pouvoir intervertissant est fonction de son état de dispersion micellaire ; elle est inactivée par les circonstances physico-chimiques qui détruisent la phase dispersée de ses pseudo-solutions. Il existe une T optima d'activité. En rapprochant ces faits de l'étude des conditions thermiques d'action des diastases, on voit les rapports de ce chapitre de la biochimie avec un chapitre de la physique des colloïdes. R. FABRE.

**Sur l'altération rapide des huiles de palme ; M. BALLAUD** (*C. R.*, t. **167**, p. 673 ; **11.1918**). — Les huiles de palme éprouvent rapidement une sorte de saponification spontanée et les acides gras libres peuvent atteindre 7.5 0/0, ne permettant pas l'emploi pour les usages culinaires. R. FABRE.

**Préparation d'amidon soluble ; A. LEULIER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 291 ; **11.1918**). — On chauffe à reflux, pendant 1/4 d'heure, 25 gr. amidon délayé dans 100 gr. d'alcool additionné de 5 gr. $SO^4H^2$. On lave ensuite l'amidon à réaction neutre des eaux de lavage. Produit blanc nacré, insol. $H^2O$ froide, sol. $H^2O$ chaude. R. FABRE.

**Synthèse de l'heptanetriol-1.4.7, homologue vrai de la glycérine ordinaire et de quelques dérivés du propyltétrahydrofurfurane ; M. l'abbé J. HAMONET** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **10**, p. 5-30, 7 et 8.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **19**, p. 74.

R. FABRE.

**Etude sur la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques ; M. J. GUINCHANT** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **9** et **10**, p. 49-108, 109-144, 30-84, 1 et 2, 3 et 4, 7 et 8.1918). — Thèse datant de 1897, n'ayant pas encore paru *in extenso*. L'auteur y étudie la fonction acide, en prenant comme exemple les dér. méthéniques, dér. bisubstitués du type acétylacétone, et méthiniques ou trisubstitués du type éthers acylcyanacétiques. Les éthers acylcyanacétiques sont prép. par la méth. de Haller, par action d'un chl. d'ac. sur l'éther cyanacétique sodé. On les purifie en profitant de l'insol. du sel de Cu. *Propionylcyanacétate de* $CH^3$, aig. soyeuses (éther de pétrole) F. 38°, $Eb_{42} = 136°$ ; peu sol. $H^2O$, déliquescents dans vapeurs éther ou $CHCl^3$. Son *sel de Na*, très sol. $H^2O$ et alcool, coloré en rouge par $Fe^2Cl^6$. Son *sel de Cu*, paillettes vert bleuâtre (alcool chaud), insol. $H^2O$, sol. solv. org.

*Butyrylcyanacétate de CH*$^3$, $Eb_{25} = 135°,3$ ; son *sel de Na*, aig. soyeuses à $2H^2O$, très sol. $H^2O$ ; son *sel de Cu*, obtenu crist. dans alc. et éther. *Isobutyrylcyanacétate de CH*$^3$, tables clinorhombiques, $Eb_{48} = 139-140°$, F. 36° ; peu sol. $H^2O$ ; son *sel de Na* à $1H^2O$, très déliquescent ; son *sel de Cu*, paillettes vert clair (alcool). *Acétylcyanacétate de propyle*, fines aig. (éther de pétrole) F. 35-36°, $Eb_{25} = 133°$, son *sel de Na* à $2H^2O$ ; son *sel de Cu* vert bleu, paillettes (alcool). *Acétylcyanacétate d'isobutyle* $Eb_{33} = 142°$, peu sol. $H^2O$ ; son *sel de Na*, aig. feutrées à $4H^2O$, peu sol. $H^2O$ ; son *sel de Cu*, lamelles vert bleuâtre, insol. $H^2O$, sol. $CHCl^3$ chaud. *Acétylcyanacétate d'amyle* (de fermentation), $Eb_{46} = 168°$ ; son *sel de Na* très hygrométrique ; son *sel de Cu*, sol. acétone, $CHCl^3$, alcool b$^t$ d'où il crist. par refroidiss$^t$. — L'auteur compare d'abord quelques propr. de ces ac., indépendantes de leur constitution, avec celles des ac. carboxylés. 1° Basicité caractérisée : *a*) par l'abaissement cryoscopique des sol. aq. de sels de Na des ac. cyanométhiniques, qui suivent les mêmes lois que celles des sels d'ac. carboxylés monobasiques ; *b*) par la conductibilité où l'on observe la même similitude ; 2° Affinité caractérisée : *a*) par la thermochimie. Détermination de la chal. de neutralisation des sels de Na et de Cu et de chal. de dissolution des sels de Na anhydres de ces éthers. Ces données permettent de calculer la chal. de neutralisation rapportée à l'état solide, et montrent que les éthers acylcyanacétiques sont des ac. plus énergiques que $C^3H^4O^2$ ; *b*) par la conductibilité. Parmi les dér. méthéniques, seul l'acétylacétone a une stabilité et une conductibilité suffisantes pour permettre les mesures. Parmi les dér. méthiniques, seuls les acylcyanacétates présentent assez de stabilité pour donner des mesures suivies. Leur constante d'affinité les caractérise comme des ac. très énergiques. Dans la dernière partie de sa thèse, l'auteur étudie quelques propr. constitutives de ces ac., pouvant permettre la caractérisation de la prés. du groupe cétone ou énol : *a*) Cryoscopie dans $C^6H^6$. Les ac. méthiniques les plus énergiques donnent des droites d'abaissement analogues à celles de comp. neutres, différentes de celles des plus faibles ac. carboxylés ; *b*) chal. de form. de ces dérivés, par leur combustion dans la bombe calorimétrique. Sauf l'acétylacétone, ces corps présentent une constitution analogue à celle des cétones, à ce point de vue. R. FABRE.

**Sur la formation du phénol dans l'action du méthylate de sodium sur les chlorophénols supérieurs ; P. W. DE LANGE** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. 38, p. 101-105 ; 1.1919). — Lors de l'action

de $CH^3ONa$ sur les dichlorobenzènes on obtient principalement les monochlorophénols et non pas les monochloranisols correspondants. L'auteur montre que cette réaction est due à ce que $CH^3ONa$ réagit sur le monochloranisol suivant l'équation : $ClC^6H^4OCH^3 + CH^3ONa = ClC^6H^4ONa + CH^3.O.CH^3$, plus rapidement que $CH^3ONa$ ne réagit sur le dichlorobenzène pour donner le monochloranisol. C'est ainsi que pour 18.5 0/0 de *p*-dichlorobenzène attaqué, 64.5 0/0 de *p*-chloranisol sont transformés, dans les mêmes circonstances en *p*-chlorophénol. L'addition d'une petite quantité d'eau à la solution de $CH^3ONa$ parait sans influence sur la transformation du *p*-chloranisol en *p*-chlorophénol, ce qui montre que le *p*-chloranisol n'est pas déc. par NaOH mais bien par $CH^3ONa$.

P. CARRÉ.

**Sur quelques dérivés de la résorcine ; H. VERMEULEN** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 106-111 ; 1.1919). — Dans le but de préparer le diméthoxy-1.3-dinitro-2.5-benzène, et le diméthoxy-1.3-trinitro-2.4.5-benzène, l'auteur a d'abord nitré la nitro-2-résorcine ; cette opération n'a donné que les dér. dinitré-2.4 et trinitré-2.4.6. Le dér. dinitré cherché n'a pu non plus être obtenu en nitrant le dér. acétylé du diméthoxy-1.3-nitro-2-amino-4-benzène, puis en éliminant le groupe $NH.CO.CH^3$, le groupe $NO^2$ se place en 6. L'action de $NO^3H$ sur l'éther diméthylique de l'acétamino-4-résorcine n'a pas non plus conduit aux produits cherchés. Au cours de ces recherches quelques produits nouveaux ont été obtenus ; ce sont : le *diméthoxy-1.3-nitro-2-acétamino-4-benzène* $C^6H^2(OCH^3)_{1.3}(NO^2)_2(NH.COCH^3)_4$, aig. (alcool) F. 161-162° (acétylation du produit de réduction du diméthoxy-1.3-dinitro-2.5-benzène par $SnCl^2$ en sol. alcoolique) ; le *diméthoxy-1.5-dinitro-2.6-acétamino-4-benzène*, aig. (alcool) F. 129° ; le *diméthoxy-1.3-dinitro-2.6-amino-4-benzène*, aig. (alcool) F. 141° ; le *diméthoxy-1.3-nitro-6-acétamino-4-benzène*, aig. jaune clair (alcool) F. 173°, obtenu par nitration du diméthoxy-1.3-acétamino-4-benzène ; et le *diméthoxy-1.3-nitro-6-amino-4-benzène*, aig. (alcool) F. 136-137°.

P. CARRÉ.

**Sur la mobilité du groupe méthylnitramine dans les dérivés de la tétranitrophénylméthylnitramine et dans le trinitrodiméthyldinitraminobenzène ; C. F. VAN DUIN** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 89-100 ; 1.1919). — On sait que $NH^3$ et l'aniline réagissent facilement sur la trinitro-2.4.6-phénylméthylnitramine pour donner la picramide et la picrylaniline. Si la trinitrophénylméthylnitra-

mine renferme en méta un groupe substitué négatif la mobilité du groupe méthylnitramine se trouve diminuée, tandis qu'elle augmente si le groupe substitué est positif; cependant le groupe méthylnitramine de la trinitrodiméthylaminophénylnitramine n'est pas substitué par la *m*-nitraniline. On trouve une influence opposée chez les dér. tétranitrés; le groupe $NO^2$ en 3 y est d'autant plus mobile que le substituant de la place 1 a un caractère plus fortement négatif. — Le trinitro-2.4.6-méthylnitraminophénol n'est pas déc. par $NH^3$ à froid, ni par l'aniline à 100°; avec $NH^3$ à 20 0/0 à 100°, il donne le *trinitro-m-aminophénol* F. 180°, sel d'Am, F. 248°. La trinitro-2.4.6-*m*-anilidophénylméthylnitramine, traitée par $NH^3$ donne la *trinitro-2.4.6-m-phénylènediamine*, crist. (ac. acétique) F. 301°; avec l'aniline, elle donne le *trinitro-2.4.6-m-dianilidobenzène*, aig. rouges (ac. acétique) F. 217° (déc.); la *m*-nitraniline ne réagit pas. La trinitro-2.4.6-*m*-aminophéaylméthylnitramine donne avec $NH^3$, la trinitro-2.4.6-*m*-phénylènediamine; avec l'aniline elle est transformée en *amino-3-trinitro-2.4.6-anilidobenzène* F. 191°, identique à celui qui se forme par l'action de l'aniline sur la tétranitraniline, avec la *m*-nitraniline on obtient l'*amino-3-trinitro-2.4.6-m-nitranilidobenzène*, crist. (ac. acétique) F. 272° (déc.); la *p*-nitraniline ne réagit pas. La trinitro-2.4.6-diméthylaminophénylméthylnitramine est transformée par $NH^3$ en trinitro-2.4.6-*m*-phénylènediamine; avec l'aniline elle donne le *trinitro-2.4.6-m-dianilidobenzène* F. 217°; la *m*-nitraniline ne réagit pas. L'action de $NH^3$ sur le trinitro-2.4.6-diméthylnitraminobenzène $C^6H(NO^2)^3[N(CH^3)(NO^2)]^2$, ne paraît pas donner de trinitro-*m*-phénylènediamine, il se forme un composé blanc F. 195-196° et une substance brune F. >300° dont la nature n'a encore pu être déterminée; l'action de l'aniline fournit le trinitro 2.4.6-*m*-dianilidobenzène; la *m*-nitraniline ne réagit pas.

P. CARRÉ.

**La réduction des cétones aromatiques; W. D. COHEN** et **J. BŒSEKEN** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 72-88; 1.1919). — Etude de l'influence des agents et du milieu réducteurs sur la nature des produits formés dans la réduction de la benzophénone. Le benzhydrol et la benzopinacone sont séparés en profitant de ce que le benzhydrol est beaucoup plus soluble que la benzopinacone dans l'alcool à 80 0/0. La réduction de la benzophénone par $CO^2$ et la poudre de Zn est lente, elle donne uniquement de la benzopinacone; la réduction par la poudre de Zn et AmCl est un peu plus rapide et donne également de la benzopinacone. La réduction par

la poudre de Zn et l'ac. acétique fournit 93 0/0 de benzopinacone et un peu de diphénylméthane; avec l'amalgame d'Al et l'ac. acétique il se forme aussi presque exclusivement de la benzopinacone avec un peu de diphénylméthane ; avec la poudre de Zn et $SO^4H^2$ il se forme 95 0/0 de benzopinacoline avec un peu de diphénylméthane. La réduction électrolytique de la benzopinacone en milieu acide fournit seulement de la benzopinacone, avec un peu de diphénylméthane dans le cas d'une réduction énergique; contrairement à ce qu'ont indiqué Elbs et Brand (*Zeit. f. Electroch.*, t. **7**, p. 644, t. **8**, p. 783, 1901) il ne se forme pas de benzhydrol. La réduction par la poudre de Zn et la potasse caustique fournit uniquement du benzhydrol. La réduction par la poudre de Zn et l'ammoniaque donne du benzhydrol, avec un peu de benzopinacone; la proportion de benzopinacone diminue à mesure que la réduction se prolonge; comme la benzopinacone se déc. en benzhydrol et benzophénone, surtout en présence d'ions OH, il est probable qu'il se forme d'abord l'alcool tertiaire qui est ensuite scindé par l'alcali en benzhydrol et benzophénone, cette dernière étant réduite à nouveau. La réduction par l'amalgame d'Al et $NH^3$, et par l'amalgame de Mg et l'alcool absolu donne aussi un mélange de benzhydrol et de benzopinacone. Dans les réductions en milieu alcalin il se forme d'autant moins de benzopinacone que l'alcalinité du milieu est plus forte. La réduction de la benzophénone en milieu neutre, par l'amalgame d'Al fournit 38 0/0 de benzhydrol et 32 0/0 de benzopinacone. La réduction photochimique de la benzophénone donne seulemont de la benzopinacone.

P. CARRÉ.

**Sur l'oxyméthylfurfurol ; J. A. MIDDENDORP** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 1-71 ; 1.1919). — L'*ω-oxyméthylfurfurol*, qui se produit par l'action des acides sur les hexoses, ne peut distiller sans altération que sous une pression très faible. C'est un corps solide (et non liquide comme il a été indiqué jusqu'à présent) F. 31°,5, $Eb_1 = 114\text{-}116°$ ; par distillation sous 10-20 mm., il passe en partie inaltéré, l'autre partie est déshydratée en *éther-oxyde* $C^{12}H^{10}H^5$, crist. (alcool) F. 112° ; par distillation sous la pression atmosphérique, il se forme en outre du furfurol. L'oxyméthylfurfurol pur donne $D^{15}_{15} = 1,268$, $D^{36}_{4} = 1,2629$ ; $n^{36}_{D} = 1,556$ ; chaleur de combustion mol. = 664.8 cal., il est miscible à l'eau en toute proportion, il donne avec l'eau un mélange eutectique F. — 4°,5 pour 21.3 0/0 d'oxyméthylfurfurol ; il est très peu volatil avec la vapeur d'eau (3 mmgr. environ pour 100 cc. d'eau) ce qui permet le dosage des

pentoses, en présence des hexoses par entrainement du furfurol à la vapeur d'eau. Dans tous les cas où la présence du furfurol a été signalée parmi les produits de distillation des hexoses avec les acides il y a eu confusion avec l'oxyméthylfurfurol. Par l'action de la soude caustique, l'oxyméthylfurfurol est transformé en *dioxy-2.5-méthylfurfurane* F. 80° et en *ac. oxyméthylpyromucique* F. 166°; le méthoxyméthylfurfurol se comporte de manière analogue et donne l'*oxyméthyl-2-méthoxy-5-méthylfurfurane*, F. 37°, $Eb_{23} = 132\text{-}134°$, $n_D^{16,5} = 1,486$ et l'*ac. méthoxy-5-méthylpyromucique*, aig. (éther de pétrole) F. 66°,5; l'éthoxyméthylfurfurol donne l'*oxyméthyl-2-éthoxy-5-méthylfurfurane*, F. — 13°, $Eb_{20} = 152\text{-}157°$, $n_D^{15} = 1,4865$ et l'*ac. éthoxy-5-méthylpyromucique*, crist. F. 62°. Condensé avec le malonate d'éthyle en présence de diéthylamine, l'oxyméthylfurfurol donne l'*oxyméthylfurfurylidènemalonate d'éthyle* $CH^2OH\text{-}C^4H^2O\text{-}CH{=}C(CO^2C^2H^5)^2$, crist. F. 48°,5, $Eb_{11} = 221°$, $n_D^{59} = 1,539$; *acide* corresp. $C^9H^8O^6$, perdant $CO^2$ vers 130° pour donner une substance qui est probablement l'ac. oxyméthylfurfuracrylique. $NH^3$ et KCN en solution alcoolique réagissent sur l'oxyméthylfurfurol pour donner des produits qui se résinifient facilement; le méthoxy- et l'éthoxyméthylfurfurol se comportent de manière analogue. D'une manière générale l'oxyméthylfurfurol et ses dérivés sont plus sensibles que le furfurol à l'action de la plupart des réactifs. L'auteur a comparé les spectres d'absorption des matières colorées formées par le furfurol, l'oxyméthylfurfurol et le méthylfurfurol avec différents réactifs tels que la résorcine, l'huile de Sésame, le β-naphtol, l'acétone, la diphénylamine, l'albumine, l'acétate d'aniline, la narcotine et l'orcine. Les matières colorées obtenues en chauffant le saccharose avec HCl et l'un quelconque de ces réactifs sont identiques à celles que produit l'oxyméthylfurfurol, mais diffèrent parfois de celles données par le furfurol. Les réactions colorées employées pour la recherche des hexoses doivent donc être attribuées à la formation d'oxyméthylfurfurol et non au furfurol, comme il a été souvent indiqué. La différence la plus marquée est observée avec la diphénylamine : la matière colorée donnée par la diphénylamine et l'oxyméthylfurfurol est aisément soluble dans l'alcool et l'éther acétique, celle fourme par la diphénylamine et le furfurol s'y dissout difficilement ; les spectres d'absorption sont en outre très différents ; la réaction avec la diphénylamine se prête donc très bien à distinguer les pentoses des hexoses. Le rhamnose chauffé avec des acides et le méthylfurfurol donne des matières colorées qui présentent le même spectre d'absorption. La matière colorée formée par l'acé-

tone et le méthylfurfurol donne un spectre d'absorption très différent de ceux des matières colorées préparées avec le furfurol, l'oxyméthylfurfurol et l'acétone; la réaction avec l'acétone peut donc servir à distinguer les méthylpentoses des pentoses et des hexoses. — L'oxyméthylfurfurol a été transformé dans les dérivés suivants : *aldazine* $CH^2OH.C^4H^2O.CH=N-N=CH.C^4H^2O.CH^2OH + 2H^2O$, aig. (alcool) F. 174° (déc.), anh. F. 168° ; *phénylhydrazone*, aig. jaune clair F. 140° ; *p-nitrophénylhydrazone*, crist. rouge foncé F. 185° ; *oxime*, syn. F. 108°, anti F. 77-78° ; *semicarbazone* F. 192° ; *semioxamazone*, F. 216°. *ω-Bromométhylfurfurol* $CH^2Br.C^4H^2O^2.CHO$ (oxyméthylfurfurol + HBr), crist. F. 61° ; *ω-chlorométhylfurfurol*, F. 37-38°. *ω-Méthoxyméthylfurfurol* $CH^3O.CH^2.C^4H^2O.CHO$, F. — 9°, $Eb_3 = 68\text{-}70°$ $D_{17,9} = 1,146$ ; $n_D^{19} = 1,5088$ ; *phénylhydrazone*, aig. jaune clair F. 56-57° ; *p-nitrophénylhydrazone*, F. 140-141° ; *oxime*, liquide ; *aldazine*, aig. jaunes F. 86° ; *semicarbazone*, crist. F. 170° ; *semioxamazone*, F. 209 210°. *Ethoxyméthylfurfurol*, F. 9°,5-10°, $Eb_{8,5} = 114\text{-}115°$, $Eb_2 = 75\text{-}77°$ ; $D_{15}^{18,5} = 1,096$, $n_D^{19,5} = 1,4983$ ; *phenylhydrazone*, aig. jaunes F. 55°,5-56°,2 ; *p-nitrophénylhydrazone*, crist. orangés F. 140-141° ; *oxime*, liquide ; *aldazine*, crist. F. 70° ; *semicarbazone*, F. 170° ; *semioxamazone*, aig. F. 212-213°. *Benzoxyméthylfurfurol* (oxyméthylfurfurol + chlorure de benzoyle) aig. (alcool) F. 57° ; *phénylhydrazone*, crist. F. 112° ; *p-nitrophénylhydrazone*, crist. rouge foncé F. 142° ; *oxime*, crist. F. 85-85°,5 ; *aldazine*, F. 162-163° ; *semicarbazone*, F. 198° ; *semioxamazone*, poudre blanche F. 204°. P. CARRÉ.

**Dosage des alcalis libres et carbonatés dans les solutions d'hypochlorite alcalin; M. PHILIBERT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 260-272 ; 11.1918). — Méthode comportant 1° dosage de l'alcali total; 2° dosage de l'alcali libre ou bicarbonaté. Ces dosages sont précédés de la destruction des corps oxydants par $S^2O^3Na^2$ en liq. ac. *Dosage de l'alcali total* : une sol. ac. $n/10$, employée en excès, dégage Cl de ClONa et neutralise les alcalins de la liq. Si on opère en présence de KI, un titrage à $S^2O^3Na^2$ indiquera le taux de Cl, et, par suite, la quantité d'ac. utilisé pour la réaction : $2HCl + ClONa = NaCl + H^2O + Cl^2$. Si on ajoute alors ($KI + KO^3I$), un nouveau titrage à $S^2O^3Na$ permettra de calculer la quantité d'HCl ayant servi à neutraliser la liq., par application de la réaction : $6HCl + IO^3K + 5KI = 6KCl + 3H^2O + 6I$. *Dosage de l'alcali libre ou bicarbonaté*. On transf. $CO^3NaH$ en $CO^3Na^2$ par $Ba(OH)^2$ titrée, employée en excès, on

ppte par $BaCl^2$. Le filtrat est traité comme pour l'alcali total. Méthode exacte à 2 0/0 près. R. FABRE.

**Sur un procédé de dosage des métaux par dépôt électrolytique sans emploi d'une énergie électrique étrangère; M. FRANÇOIS** (*C. R.*, t. **167**, p. 725; 11.1918 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 97-104; 2.1919). — Si l'on dispose en travers d'un creuset de Pt contenant $SO^4H^2$ dil., une tige d'un métal conducteur, et si on suspend à cette tige une petite lame de Zn ou Al plongeant par sa partie inférieure dans l'ac., on forme une pile dont Zn ou Al est le métal attaquable. Si le creuset contient, en outre, une sol. de sel électrolysable (Hg), le métal se dépose sur Pt, et l'essai peut être quantitatif. $SO^4H^2$ peut être remplacé par un réactif attaquant Zn ou Al (sol. de KOH chargée de KCN, dans le cas de Ag et Au). La durée de l'opération est de 24 heures. Pour Ag, pendant les 45 premières minutes, I moyenne = 7 milliampères, D du courant = 23 milliampères par dcmq. Pour Hg, I moyenne pendant le même temps = 33 milliampères, D du courant = 110 milliampères par dcmq. R. FABRE.

**Sur un nouveau procédé de dosage du mercure par le zinc en limaille; M. FRANÇOIS** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **10**, p. 84-100; 7 et 8.1918). R. FABRE.

**Sur une fougère à acide cyanhydrique, le Cystopteris alpina; M. MIRANDE** (*C. R.*, t. **167**, p. 695; 11.1918). — La substance cyanogénétique de cette fougère appartient au groupe de l'amygdaline, et persiste pendant toute la durée des organes verts aériens. La quantité dosée dans un échantillon était $0^{gr},011$ p. 100 gr. plante fraîche. R. FABRE.

**Sur la stérilisation partielle des terres; G. TRUFFAUT** (*C. R.*, t. **167**, p. 433; 9.1918). — Essais portant sur $CS^2$, CaS, et hydrocarbures aromatiques. Le traitt de 1 are par $3^{kg},3$ CaS + 3 kg. naphtaline, permet un accroissement de récolte de 241 0/0, grâce à une meilleure utilisation des réserves, et à une action destructive sur les parasites. R. FABRE.

**Sur le dosage pondéral de la glycine; A. ASTRUC et M^lle G. PICHARD** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 289-291; 11.1918).

**Contribution à l'étude des pigments du sérum sanguin**; **G. PATEIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 225-238; 10.1918). — Etude critique des divers proc. de recherche des pigments biliaires et de l'indoxyle dans le sérum. Caractérisation d'un pigment bleu, sol. dans NaCl à 6 0/00, et insol. dans solv. org. courants, présentant une très grande fragilité aux réactifs. C'est un complexe, formé de l'union d'un corps bleu et de globuline, existant dans la majorité des sérums. R. FABRE.

**Ohmhémomètre pour mesurer la résistivité électrique du sang. Application à la clinique**; **Ch. RICHET, P. BRODIN, G. NOIZET** et **F. SAINT-GIRONS** (*C. R.*, t. **167**, p. 413; 9.1918). —La mesure de la conductibilité électrique ne semble pas devoir fournir sur l'état du sang des données différentes de celles apportées par la mesure de D., et la numération des hématies.

R. FABRE.

**Snr la loi d'action de la sucrase; hypothèse d'une combinaison intermédiaire**; **H. COLIN** et **M^lle^ A. CHAUDUN** (*C. R.*, t. **167**, p. 338; 8.1918). — Etude permettant la confirmation de l'hypothèse de Brown, d'une comb. entre le sucre et l'enzyme.

R. FABRE.

**Etnde comparative de l'influence des hydrates de carbone et des graisses sur le pouvoir nutritif des protéines alimentaires**; **F. MAIGNON** (*C. R.*, t. **167**, p. 172; 7.1918). — Les graisses jouent, dans l'utilisation des matières protéiques, un rôle important que les hydrates de carbone sont impuissants à remplir.

R. FABRE.

**Influence des graisses sur la toxicité des protéines alimentaires; leur rôle dans l'utilisation des matières azotées. Applications à la thérapeutique**; **F. MAIGNON** (*C. R.*, t. **167**, p. 281; 8.1918). — Les graisses diminuent la toxicité et augmentent le pouv. nutritif des protéines. R. FABRE.

**Immunité des végétaux vis-à-vis des principes immédiats qu'ils élaborent**; **R. COMBES** (*C. R.*, t. **167**, p. 275; 8.1918). — Les cellules superficielles de la racine de la Nielle (Agrostemma Githago) jouissent d'une immunité nette vis-à-vis de la saponine que cette plante élabore et accumule dans ses graines.

R. FABRE.

**Les réserves aqueuses du sol en période de sécheresse; J. DUMONT** (*C. R.*, t. **167**. p. 278; 8.1918). — L'utilisation du fumier, à fortes doses, maintient, dans la couche de terre, une proport. sensible d'humidité (17,8 0/0 au lieu de 10 0/0 des terrains non fumés). R. FABRE.

**Sur une unité radiothérapique de quantité; H. BORDIER** (*C. R.*, t. **167**, p. 214; 7.1918). — L'unité proposée est la quantité de rayons X capable de mettre en liberté $0^{gr},0001$ de I dans 1 cc. d'une sol. chloroformique de $CHI^3$ à 2 0/0, sous 1 cm. d'épaisseur et à l'abri de la lumière. Les unités utilisées en général sont basées sur une réaction cutanée essentiellement variable.

R. FABRE.

**Sur l'emploi de l'eau de chaux dans la préparation du pain de munition; M. BALLAND** (*C. R.*, t. **167**, p. 198; 7.1918).

**Application industrielle de la matière colorante des glumes de sorgho sucré; A. PIÉDALLU** (*C. R.*, t. **167**, p. 315; 8.1918). — Il existe dans les glumes de plusieurs variétés de Sorgho à glumes noires, une mat. col. teignant laine, coton, cuirs et soie, en violet, rouge, brun ou gris, suivant le mordançage. R. FABRE.

**Appareil de mesure de la perte à la cheminée, et des éléments constitutifs de cette perte; M. CHOPIN** (*C. R.*, t. **167**, p. 335; 8.1918). — Appareil basé sur la détermination de **T**, pour un couple thermoélectrique, et de la teneur en $CO^2$ par la diminution de la résistance électrique d'une sol. de NaOH, après absorption de $CO^2$ de l'échantillon examiné. R. FABRE.

**Sur la teneur en sucre du sorgho aux divers stades de sa végétation; D. BERTHELOT et R. TRANNOY;** (*C. R.*, t. **166**, p. 824; 5.1918). — Le glucose et le lévulose apparaissent les premiers et atteignent 5 0/0 en août. Le saccharose, inexistant au début, se maintient entre 12 et 14 0/0 en octobre. En novembre, on constate une hydrolyse du saccharose, car les tissus commencent à mourir; les sucs végétaux se mélangent et les diastases hydratants agissent. Cette rétrogradation est plus sensible sur le sorgho coupé et sous l'action d'une gelée et d'un réchaullement consécutifs, ce qui est un grave inconvénient. En outre, le jus ne cristallise difficilement. La D des jus augmentant régulièrement avec la richesse saccharine, celle-ci peut donc être déterminée rapidement par la mesure de D. R. FABRE.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### N° 76. — Sur la formation de l'acide nitrique à partir de l'oxyde azotique; par M. A. SANFOURCHE.

(4.10.1919).

PREMIÈRE PARTIE. — ACTION DE L'AIR SEC SUR L'OXYDE AZOTIQUE.

Les oxydes de l'azote ont fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses études, non seulement en raison de l'intérêt théorique qu'ils présentent, mais aussi à cause de leurs applications, en particulier du rôle essentiel qu'ils jouent dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres. Malgré le développement du procédé de contact, leur importance n'a pas diminué de ce côté, et elle s'est en outre accrue du fait de la mise en œuvre récente de la préparation de l'acide nitrique de synthèse. Que celle-ci soit directe ou passe par l'intermédiaire de l'ammoniaque, le corps qui sert de pivot à cette fabrication est l'oxyde azotique, et il est du plus haut intérêt de connaître les conditions de sa transformation en acide azotique.

Ce passage a lieu en plusieurs stades qui, considérés séparément ou dans leur ensemble, ont été étudiés par bon nombre d'auteurs, au premier rang desquels il faut citer Lunge et Raschig; la très longue controverse qui eut lieu entre eux à propos du mécanisme de l'oxydation de $SO^2$ dans les chambres de plomb, provoqua la recherche minutieuse du processus de transformation de l'oxyde azotique, et la mise au point de méthodes d'analyses variées, que nous examinerons plus loin. Nous rappellerons pour le moment que d'après Raschig, le principal rôle est tenu par l'anhydride azoteux $N^2O^3$, qui marquerait le premier stade de l'oxydation de NO, alors que pour Lunge $NO^2$ se forme directement par l'action de l'oxygène sur NO. Raschig basait son opinion sur des raisons très probantes tirées de l'action du mélange NO + O sur

l'acide sulfurique ou les lessives alcalines : si le mélange $NO + O$ est récemment effectué (moins de 1 sec.), il se comporte avec ces réactifs comme s'il était formé d'anhydride azoteux, et plus on laisse se prolonger le contact plus la *solution obtenue renferme de $N^2O^4$* (1). Lunge objectait à ces conclusions des raisons d'ordre physique, basées en particulier sur les recherches de Ramsay et Cundall, d'après lesquelles $N^2O^3$ ne pourrait exister en vapeur et les corps NO et $N^2O^4$ ne réagiraient pas pour le former, car leur mélange n'entraîne aucune contraction, comme cela aurait lieu dans le cas d'une combinaison ; Lunge ne pouvant cependant contester la formation de dérivés de l'anhydride azoteux, tournait la difficulté en admettant que le mélange $NO + NO^2$ se comportait comme celui-ci, grâce à une réduction extrêmement rapide par NO de la portion d'acide nitrique ou de nitrate que donne $NO^2$ avec l'acide sulfurique ou la soude. Les mesures de vitesse de réaction qu'il a effectuées après Raschig lui ont montré que, contrairement à l'assertion de ce dernier, le passage par le degré d'oxydation qui correspondrait à $N^2O^3$ n'est marqué par aucune anomalie de la courbe exprimant le degré d'oxydation en fonction du temps, qui est parfaitement régulière. Finalement Raschig a semblé abandonner son point de vue primitif et se ranger à l'opinion de Lunge, sur la formation immédiate de $NO^2$ ; mais il interprétait différemment l'action du mélange récent $NO + O$ sur les divers réactifs, en supposant que ce $NO^2$ est un isomère du peroxyde d'azote, qui agirait d'une façon qu'on peut ainsi représenter :

$$\text{Iso} - N^2O^4 + H^2O = 2NO^2H + O$$

Et si la réaction a eu le temps de se prolonger, il se formerait un $N^2O^5$ qui ne serait pas l'anhydride azotique, mais donnerait d'une façon générale :

$$\text{Iso} - N^2O^5 + H^2O = NO^3H + NO^2H + O$$

Ainsi seraient mis d'accord les faits constatés avec l'opinion de Lunge, mais au prix d'une hypothèse encore plus singulière que l'explication de celui-ci, et qui, à notre connaissance, n'a jamais été vérifiée.

Ce sont ces essais sur l'oxydation de NO que nous avons été amené à reprendre à propos de la fabrication de l'acide nitrique

(1) Nous désignerons indifféremment au cours de ce travail le peroxyde d'azote par $NO^2$ ou $N^2O^4$ suivant la commodité de l'écriture, étant bien entendu que le corps réel est un mélange de $NO^2$ et de $N^2O^4$ dans les conditions ordinaires.

synthétique ; mais au lieu de les effectuer seulement à la température ordinaire, ou au maximum vers 80°, ainsi que l'avait fait Lunge, nous les avons poussés depuis — 50° jusqu'au-delà de 500°, puis repris en présence d'eau.

Ces deux conditions nouvelles, en élargissant la question nous ont mis à même d'interpréter certains résultats des auteurs précédents, et permis d'en obtenir de nouveaux.

*Appareil.* — Nous avons cherché à nous affranchir des erreurs que comporte l'emploi de quantités de gaz trop faibles ; la plupart de nos expériences ont porté sur 1 l. d'oxyde azotique, quelquefois davantage, alors que Raschig opérait sur 1/200 de mol. (0 l,120) et d'autres auteurs sur quelques cc. seulement. En outre, il était utile de pouvoir modifier d'une façon continue la durée de contact des gaz réagissants, tout en ayant la liberté de faire varier la température dans de larges limites. C'est ce que nous avons réalisé au moyen de l'appareil que la figure 1 représente schématiquement : la chambre de réaction est constituée par un tube de verre de 36 mm. de diamètre dans lequel l'oxyde azotique et l'air arrivent, le premier par un tube intérieur concentrique de 10 mm., le second par l'espace annulaire compris entre les deux tubes.

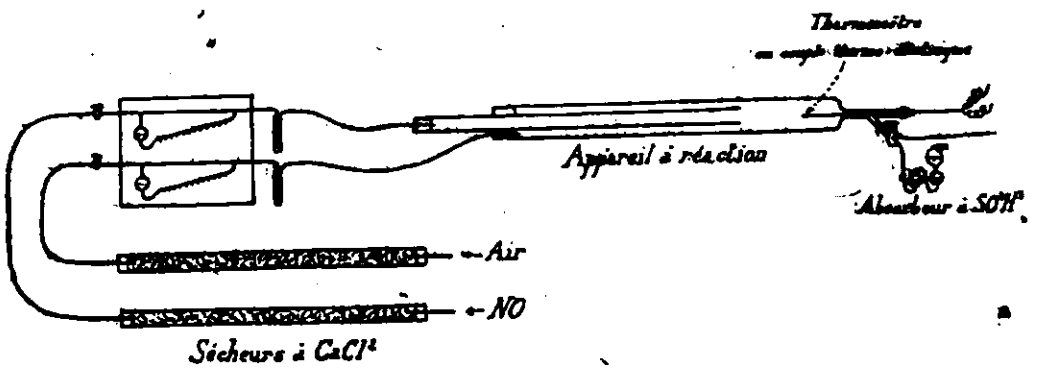



Fig. 1.

Les deux gaz ont la même vitesse au moment de leur rencontre, les sections de cet espace et du tube intérieur étant précisément établies dans le rapport de leurs proportions. Le tube intérieur coulisse dans un bouchon, le volume de la chambre à réaction peut donc varier de zéro, lorsque le débouché est au ras de la sortie, à 1 litre, lorsque les gaz après leur mélange ont à parcourir toute la longueur du gros tube ; la durée de contact varie par conséquent dans de larges limites.

Les températures supérieures à 100° étaient obtenues au moyen d'un four à résistance de nichrome entourant l'appareil ; pour les températures inférieures à 100°, celui-ci plongeait dans une gout-

tière en tôle pouvant être remplie soit d'eau plus ou moins chaude, soit de glace. La température était indiquée par un thermomètre ou un couple thermo-électrique placé dans l'axe et plus ou moins rapproché de la sortie suivant la position du tube intérieur.

L'air est fourni par une conduite d'air comprimé. L'oxyde azotique est produit par l'action du sulfate ferreux sur l'acide nitrique, de manière à l'obtenir très pur (98-99 0/0) puis emmagasiné dans un flacon de 20 lit. servant de gazomètre. L'un et l'autre sont desséchés par passage dans de longues colonnes de $CaCl^2$ ; cette dessiccation est pratiquement suffisante pour que les réactions dues à l'humidité ne viennent pas se superposer à celles que l'on étudie. Il ne faut pas d'ailleurs que les gaz soient parfaitement secs, car on sait que dans ce cas ils ne réagiraient pas.

L'air et l'oxyde azotique étaient mesurés au moyen de deux manomètres de vitesse qu'ils traversaient au sortir des tubes à $CaCl^2$.

Comme nous avions établi au cours d'un travail préliminaire effectué en collaboration avec M. Jolibois (1), qu'un excès d'air n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction, pourvu qu'il ne soit pas très grand, nous avons toujours employé les proportions théoriques des deux gaz, pour $NO^2$, soit 1 de NO pour 2,5 d'air (ce qui correspond à un très léger excès d'air). Le débit était généralement de $0^l,1$ de NO et $0^l,25$ d'air par minute, chaque expérience durant 10 minutes. Exceptionnellement pour assurer un contact plus prolongé, ce débit était réduit au 1/2 ou au 1/4, et la durée de l'opération portée à 20 ou 40 minutes, afin d'opérer toujours sur 1 lit. au total. Pour les temps de contact supérieurs à 300 secondes, qui ont fait l'objet d'essais entre 0° et 100°, le dispositif ci-dessus, ne pouvait plus s'employer, car il aurait nécessité des vitesses beaucoup trop faibles, ce qui aurait ôté toute précision aux mesures de temps et aux proportions. Nous l'avons remplacé par un simple ballon de 1 litre ; plongeant dans l'eau ou la glace et rempli d'air sec. Un courant de NO, amené par un tube descendant au fond, était envoyé jusqu'à concurrence du volume fixé, en un temps négligeable en regard de la durée de l'expérience, et chassait par un robinet supérieur un égal volume d'air, puis les deux robinets étaient fermés, et la réaction abandonnée à elle-même le temps voulu.

*Calcul du temps de contact des gaz.* — Pour connaître la durée

(1) Sur la constitution des vapeurs nitreuses, par MM. Jolibois et Sanfourche, *C. R.*, 27 janvier 1919, t. 168, p. 235.

pendant laquelle les gaz réagissants demeurent en contact, il faut d'abord établir le volume total passant dans l'appareil par unité de temps.

Les manomètres de vitesse une fois réglés indiquent avec une précision assez grande le débit de chacun des gaz (leur sensibilité peut d'ailleurs être augmentée à volonté). La somme de ces débits doit alors subir trois corrections : 1° celle qu'exige la contraction due à la réaction, et qui est variable avec les proportions de $N^2O^3$ et de $NO^2$ formés ; elle est calculée en considérant chacun de ces deux corps comme le produit d'une réaction partielle ; 2° celle due à la polymérisation du peroxyde d'azote :

$$2NO^2 \rightleftarrows N^2O^4$$

elle est variable avec la température, et devient nulle au-dessus de 150°, où tout le peroxyde est dissocié en $NO^2$ ; 3° celle due à la dilatation des gaz sous l'action de la température de l'appareil, et qui est d'ordinaire beaucoup plus importante que les deux premières ; en effet, celles-ci ne portent que sur une fraction du volume total, à cause de la grande proportion de gaz inerte représentée par l'azote de l'air.

Il faut d'autre part connaître le volume de la chambre à réaction compris entre le débouché du tube intérieur et l'orifice de sortie. Le tube extérieur ayant été mesuré, il suffira de savoir de quelle longueur le tube intérieur est enfoncé pour connaître l'espace libre. La variation de volume due à la dilatation de l'appareil, qui est de l'ordre de 1/100 pour les températures les plus élevées que nous ayions mises en œuvre, est négligeable en regard des autres corrections.

Bien entendu les calculs mentionnés plus haut ne peuvent être établis qu'une fois l'expérience terminée, lorsqu'on connait les produits de la réaction, puisque la connaissance de leurs proportions respectives est indispensable pour les effectuer. Aussi ne peut-on fixer à l'avance que d'une façon approximative la durée de contact des gaz dans une expérience : la durée réelle n'est connue qu'après coup. On conçoit enfin qu'elle ne puisse être connue avec une précision absolument rigoureuse, car il subsiste de minimes causes d'incertitude dans les calculs, telle que l'excès de température provoqué en certains points par la réaction elle-même. Aussi avons-nous évité d'indiquer des fractions de seconde sauf exceptionnellement pour des durées de contact fort courtes, alors que Raschig et Lunge indiquent jusqu'aux centièmes et parfois jus-

qu'aux millièmes de seconde, précision tout à fait illusoire.

*Absorption et analyse des produits de la réaction.* — Le tube extérieur de l'appareil est terminé par un T, dont la branche droite sert à l'introduction du thermomètre, tandis que la branche latérale évacue les produits de la réaction ; le T est lui-même dans l'enceinte chauffée, de façon qu'il ne puisse y avoir refroidissement des gaz avant leur absorption.

Cette absorption est réalisée au moyen de 20 cc. d'acide sulfurique pur 66° Bé, contenu dans un tube à 3 boules. Nous avions employé tout d'abord la soude qui absorbe $N^2O^3$ en donnant du nitrite et $NO^2$ en donnant molécules égales de nitrite et nitrate ; contrairement aux assertions de Lunge, elle donne de bons résultats, mais à condition de maintenir une forte agitation ; car, ainsi que l'a constaté Raschig, si la soude se trouve en défaut en un point, il peut se former $NO^2H$ libre ; ce $NO^2H$ se décompose en $NO^3H$ et NO, lequel se réoxyde, et on trouve ainsi plus de nitrate qu'il n'aurait dû s'en former, ce qui fausse par excès la proportion de $NO^2$ dans les corps obtenus.

C'est pour éviter cet inconvénient et avoir une absorption plus régulière que nous nous sommes servis d'acide sulfurique ; ici encore il se présente une difficulté qui a été entrevue, mais inexactement expliquée par Raschig ; il a constaté que dans l'absorption des vapeurs nitreuses par $SO^4H^2$, on trouvait généralement une proportion trop élevée de $N^2O^3$ et il a attribué ce fait à ce qu'une partie de $NO^2$ en présence de $SO^4H^2$ se décompose en oxygène et $N^2O^3$, qui vient s'ajouter à celui déjà existant.

Or, cette décomposition n'a jamais été signalée, à notre connaissance, et nous ne l'avons jamais observée. Mais, nous avons nettement établi l'absorption sélective qu'exerce l'acide sulfurique sur les constituants des vapeurs nitreuses : $N^2O^3$ est absorbé très rapidement tandis que $NO^2$ n'est retenu que bien plus difficilement. La simple observation des tubes à boules suffit pour s'en rendre compte qualitativement : si l'on a presque uniquement $N^2O^3$, les gaz ayant traversé l'acide sont complètement incolores dès après la première boule ; au contraire ils seront colorés jusqu'après la troisième s'il se trouve $NO^2$ en qualité appréciable. Nous avons fait un essai dans le but de nous renseigner quantitativement sur cette absorption fractionnée : trois barboteurs de Cloez en série contenant chacun 20 cc. $SO^4H^2$ sont traversés par un courant de vapeurs nitreuses à l'allure de 100 cc. par minute, puis leur contenu est analysé séparément.

Ils ont retenu :

| | 1er | 2e | 3e | Total | |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | |
| $NO^2$ ..... | 1,021 | 0,167 | 0,025 | 1,213 | 1gr,664 |
| $N^2O^3$ ..... | 0,454 | 0 | 0 | 0,451 | |

La proportion de $NO^2$ est de 72.90 0/0 sur le total, tandis qu'elle s'abaisse à 69,36 0/0 si l'on ne tient compte que du 1er Cloez, soit une erreur de 3,54 au détriment de $NO^2$, élevant d'autant la proportion de $N^2O^3$. On voit l'importance d'opérer l'absorption dans un tube à plusieurs boules, imposant un contact intime et prolongé des vapeurs avec l'acide. Encore un tube à ponce sulfurique placé après le 3e Cloez a-t-il absorbé 0gr,016 qui sont évidemment du $NO^2$; mais cette quantité ne correspond qu'à une différence de 0,25 0/0, proportion inférieure aux erreurs d'analyse.

Cette expérience donne raison à Raschig qui affirmait que $NO^2$ est difficilement absorbé par $SO^4H^2$, alors que Lunge et Berl prétendaient que la vitesse d'absorption est très grande; mais elle montre que son interprétation des faits était inexacte. Il pourrait d'ailleurs s'ajouter une autre cause d'erreur agissant dans le même sens, si l'on se contentait d'un seul barboteur sans prendre la précaution de le refroidir, car l'acide s'échauffe très fortement; or, on sait que $N^2O^3$ forme avec $SO^4H^2$ du sulfate acide de nitrosyle composé très stable.

$$N^2O^3 + 2SO^4H^2 = H^2O + 2SO^4H.NO$$

(ac. nitrosulfonique d'après la terminologie de Raschig, qui l'écrit O-NO-$SO^3H$).

Tandis que $NO^2$ donne une molécule d'acide nitrique :

$$N^2O^4 + SO^4H^2 = SO^4H.NO + NO^3H$$

Cet acide nitrique est simplement dissous dans $SO^4H^2$, et pourrait se volatiliser en partie dans le cas d'un fort échauffement; nous évitions cet aléa d'abord en maintenant l'absorbeur dans l'eau froide, ensuite au moyen du tube à plusieurs boules, dont les dernières retiendraient le $NO^3H$ qui viendrait à échapper à la première.

L'acide sulfurique ayant absorbé les vapeurs nitreuses était ensuite analysé d'une part au nitromètre, ce qui donne la quantité totale de NO oxydé sous l'une et l'autre forme, d'autre part au moyen d'une liqueur titrée de $MnO^4K$; on sait qu'il est réduit par

$SO^4H.NO$ avec formation de $NO^3H$; d'après les deux équations ci-dessus il est facile de se rendre compte que tout le $N^2O^2$ et la moitié des molécules de $N^2O^4$ réagiront.

Au moyen de ces deux dosages, on déduira facilement les proportions de $N^2O^3$ et de $N^2O^4$ qui constituaient les vapeurs analysées; ces proportions étaient calculées en NO transformé en l'un ou en l'autre, c'est-à-dire en fractions de molécules.

Le titrage au $MnO^4K$ se fait très simplement en laissant tomber la liqueur sulfurique dans le $MnO^4K$ $n/10$ porté à 40°; il ne présente aucune difficulté; en particulier nous n'avons jamais rencontré la précipitation de $MnO^2$ signalée par Raschig comme venant parfois troubler l'analyse. En employant une burette permettant d'apprécier le 1/100 de cc., et grâce à la sensibilité de la méthode nitrométrique, nous pouvions obtenir une approximation d'environ 0.5 0/0.

Dans quelques analyses, il est arrivé que les calculs amènent à cette conclusion, que non seulement il n'y a pas de $NO^2$, mais encore que le $N^2O^3$ dépasse 100 0/0 (très peu). Raschig avait constaté accidentellement le même fait, et l'attribue à la faible quantité de NO qui peut rester dissous dans $SO^4H^2$ et réagit ensuite sur $MnO^4K$. (On sait qu'il y est légèrement soluble, puisque l'analyse nitrométrique comporte une correction relative à cette solubilité). Nous pensons que cette explication est exacte; d'ailleurs le fait est exceptionnel (2 fois sur plus de 100 analyses) et ne doit se produire que lorsque par suite du très court trajet des gaz. O et NO n'ont pu se mélanger complètement, et qu'un peu de ce dernier a ainsi échappé à l'oxydation, qui est très rapide, comme nous le verrons. L'exactitude de la méthode d'analyse ne peut donc être suspectée pour cela.

*Résultats numériques.* — Rappelons d'abord brièvement quelques résultats des auteurs cités plus haut. Raschig a constaté qu'avec l'oxygène pur en grand excès, le passage de NO à $N^2O^3$ a lieu à la température ordinaire en 0,2 sec., celui de $N^2O^3$ à $N^2O^4$ en 25 sec.

Avec l'air ordinaire à 20 0/0 oxygène, toujours en grand excès, ces temps sont de 1 seconde et 100 secondes (par extrapolation).

Avec l'air à 10 0/0 oxygène, 3 secondes et 300 secondes (par extrapolation).

Lunge et Berl, avec 8 volumes d'oxygène en excès, trouvent (1)

(1) En traduisant leurs résultats en $N^2O^3$ et $NO^2$ puisque n'admettant pas la transformation intermédiaire $N^2O^3$, ils calculent en $NO^2$ et NO non oxydé.

94 0/0 de $NO^2$ après 14",26 et avec 2 vol. d'oxygène en excès sous forme d'air 83,5 0/0 après 30 secondes.

Dans un travail antérieur en collaboration avec M. Jolibois (1), nous avions étudié l'action de l'air sur NO à la température ordinaire ; nous avons établi que les durées d'oxydation sont indépendantes de l'excès d'air, et qu'elles sont de l'ordre d'une fraction de seconde pour arriver à $N^2O^3$, de 100 secondes pour arriver à $N^2O^4$. Ces chiffres sont assez concordants avec ceux de Raschig. Dans le présent travail, nous nous sommes efforcé de prolonger les durées de contact jusqu'à ce que les limites de réaction soient atteintes, afin d'éviter les extrapolations; c'est ainsi qu'entre 0° et 100° nous avons été jusqu'à 30 minutes de contact, atteignant pratiquement l'oxydation totale en $NO^2$, ainsi que le montrent le tableau suivant et les courbes de la figure 2, dans laquelle l'échelle l'échelle des abscisses a été suffisamment réduite pour que ces durées puissent figurer.

TABLEAU I.

0°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 1 sec. | 6sec,5 | 13 sec. | 26 sec. | 63 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 89.5 | 58.8 | 46.8 | 35.2 | 19.9 |
| $NO^2$ 0/0..... | 10.5 | 41.2 | 53.2 | 64.8 | 80.1 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 135 sec. | 240 sec. | 10 min. | 20 min. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 6.8 | 2.8 | 0 | 0.5 |
| $NO^2$ 0/0..... | 93.2 | 97.2 | 100 | 99.5 |

35°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 3 sec. | 12 sec. | 23 sec. | 58 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 76.6 | 52.7 | 42.0 | 23.5 |
| $NO^2$ 0/0..... | 23.4 | 47.3 | 58.0 | 76.5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 118 sec. | 190 sec. | 10 min. | 20 min. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 11.4 | 6.0 | 1.0 | 0 |
| $NO^2$ 0/0..... | 88.6 | 94.0 | 99.0 | 100 |

75°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 1 sec. | 9 sec. | 18 sec. | 44 sec. | 90 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 95.3 | 70.0 | 56.0 | 33.9 | 20.4 |
| $NO^2$ 0/0..... | 4.7 | 30.0 | 44.0 | 66.1 | 79.6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 167 sec. | 334 sec. | 10 min. | 20 min. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 11.6 | 8.1 | 3.9 | 1.2 |
| $NO^2$ 0/0..... | 88.4 | 91.9 | 96.1 | 98.8 |

(1) JOLIBOIS et SANFOURCHE, *loc. cit.*

108°.

| Temps de contact.... | 1 sec. | 6 sec. | 10 sec. | 18 sec. | 41 sec. | 80 sec. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0..... | 97.8 | 87.1 | 75.6 | 60.0 | 42.6 | 26.8 |
| $NO^2$ 0/0..... | 2.2 | 12.9 | 24.4 | 40.0 | 57.4 | 73.2 |

| Temps de contact.... | 160 sec. | 320 sec. | 10 min. | 20 min. | 30 min. |
|---|---|---|---|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0..... | 15.9 | 11.2 | 4.9 | 3.1 | 0 |
| $NO^2$ 0/0..... | 84.1 | 88.8 | 95.1 | 96.9 | 100 |

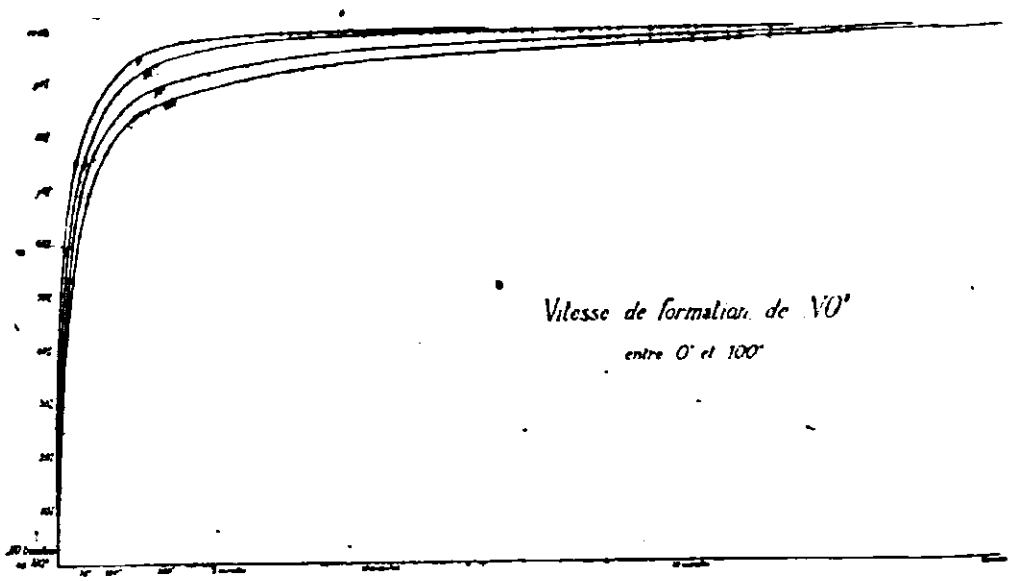



Fig. 2.

Il est à remarquer que le dégagement de chaleur dû à l'oxydation $NO \rightarrow N^2O^3$, qui n'a pas le temps de se répartir dans tout l'appareil lorsque les gaz sont absorbés peu de temps après leur réunion, élève alors la température d'une dizaine de degrés au-dessus de la valeur fixée ; cette perturbation, qui n'est sensible que pour les durées de contact inférieures à 10 ou 12 secondes ne peut exercer une grande influence sur la marche de la réaction, car elle n'altère pas d'une façon appréciable l'allure des courbes.

Pour vérifier les constatations antérieures sur la rapidité du premier stade d'oxydation $NO \rightarrow N^2O^3$, nous avons ajouté à plusieurs reprises, après le système d'absorption, un tube à ponce sulfurique destiné à arrêter les dernières traces de $NO^2$, puis un tube de Liebig contenant $MnO^4K$ titré ; celui-ci n'a jamais subi la moindre réduction, ce qui prouve qu'il ne restait plus de NO non oxydé, quelque bref que soit le contact avec l'air.

Le tableau II indique les chiffres trouvés au-dessus de 100° ; les courbes de la figure 3 rassemblent tous les résultats obtenus entre 0° et 450° ; l'échelle des abscisses a été assez fortement agrandie afin de la rendre plus claire, aussi les durées de contact supé-

rieures à 300 secondes n'y figurent pas ; mais elles ne sont qu'en petit nombre, et les parties pratiquement les plus intéressantes des courbes y sont représentées.

TABLEAU II.

150°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 4sec,5 | 8 sec. | 13 sec. | 36 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 96.5 | 82.0 | 57.0 |
| $NO^2$ 0/0..... | 0 | 3.5 | 18,0 | 43.0 |
| Temps de contact..... | 70 sec. | 138 sec. | | 276 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 39 2 | 20.5 | | 13.3 |
| $NO^2$ 0/0..... | 60.8 | 79.5 | | 86.7 |

200°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 4 sec. | 7 sec. | 13sec,5 | 32 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 100 | 84.1 | 66.0 |
| $NO^2$ 0/0..... | 0 | 0 | 15.9 | 34.0 |
| Temps de contact..... | 63 sec. | 123 sec. | 241 sec. | 482 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 44.7 | 26.4 | 15.4 | 10.1 |
| $NO^2$ 0/0..... | 55.3 | 73.6 | 84.6 | 89.9 |

280°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 6 sec. | 12 sec. | 19 sec. | 28 sec. | 54 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 100 | 89.0 | 80.6 | 61.8 |
| $NO^2$..... | 0 | 0 | 11.0 | 19.4 | 38.2 |
| Temps de contact..... | 110 sec. | 156 sec. | 172 sec. | 210 sec. | 420 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 40.0 | 31.6 | 30.8 | 28.5 | 16.3 |
| $NO^2$ 0/0..... | 60.0 | 68.4 | 69.2 | 71.5 | 83.7 |

340°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps de contact. | 12 sec. | 25 sec. | 40 sec. | 90 sec. | 180 sec. | 360 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 99.0 | 74.4 | 57.5 | 48.5 | 47.7 |
| $NO^2$ 0/0..... | 0 | 1.0 | 25.6 | 42.5 | 51.5 | 52.3 |

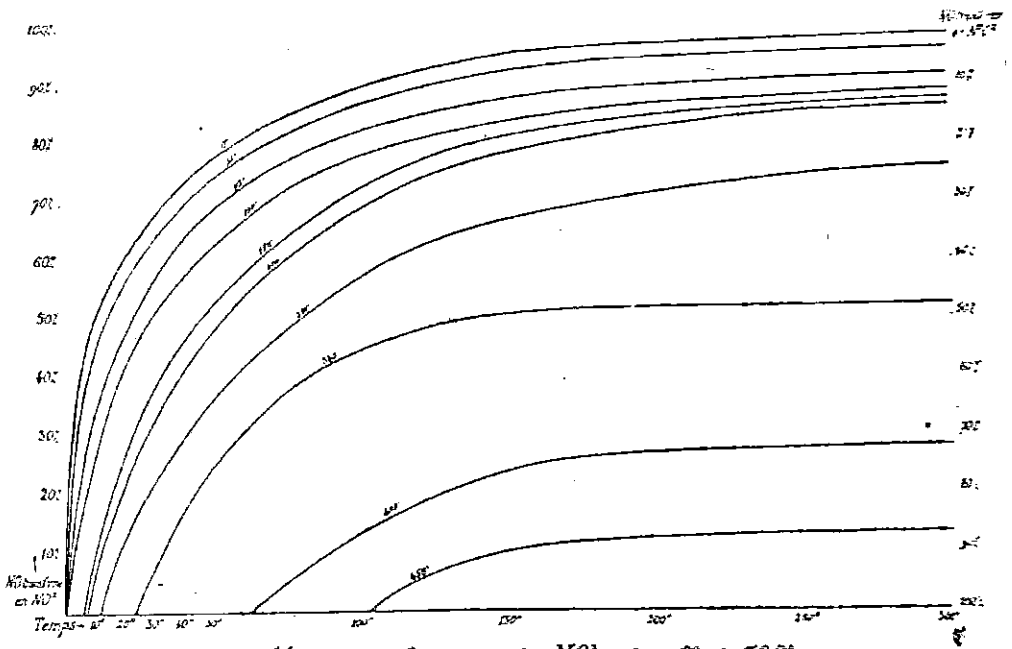
400°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps de contact. | 30 sec. | 60 sec. | 70 sec. | 84 sec. | 165 sec. | 330 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 100 | 96.2 | 92.6 | 74.3 | 71.3 |
| $NO^2$ 0/0..... | 0 | 0 | 3.8 | 7.4 | 25.7 | 28,7 |

450°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de contact..... | 75 sec. | 128 sec. | 200 sec. | 300 sec. |
| $N^2O^3$ 0/0..... | 100 | 92.6 | 87.5 | 86.6 |
| $NO^2$ 0/0..... | 0. | 7.4 | 12.5. | 13.4 |

Il est à remarquer que les expériences à 150°, 200° et 280° auraient dû être prolongées davantage afin d'être assuré d'avoir atteint les valeurs asymptotiques ; des difficultés matérielles s'y sont opposées. En revanche à 340°, 400° et 450°, les derniers chiffres trouvés sont assez voisins les uns des autres pour qu'on admette comme atteinte la lmite d'oxydation.i



*Vitesse de formation de NO² entre 0° et 500°*

Fig. 3.

Un essai effectué à 525° a donné après 200 secondes de contact :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 99.2 |
| $NO^2$ 0/0 | 0.8 |

La proportion de $NO^2$ n'étant guère supérieure aux erreurs d'expérience, on peut admettre que dans ces conditions la limite de la formation de $NO^2$ est atteinte.

On voit que dès 150° environ, les courbes, au lieu de partir de l'origine, se confondent au début avec l'axe des abscisses, et que le commencement de la formation de $NO^2$ exige un temps de plus en plus long à mesure que la température s'élève davantage. Cependant, il ne reste plus de NO non oxydé, quelle que soit la brièveté du contact avec l'air, comme nous nous en sommes assuré à maintes reprises au moyen du $MnO^4K$ ; mais il est en totalité à l'état de $N^2O^3$. Tandis que, au-dessous de 150°, la formation de $N^2O^3$ est immédiatement suivie de celle de $NO^2$, au-dessus de 150° il y a discontinuité, et $N^2O^3$ subsiste sans se

peroxyder un certain temps, qui va augmentant avec la température. Alors que la courbe totale d'oxydation de NO n'offre à basse température aucune particularité signalant la formation de $N^2O^3$ (conformément aux assertions de Lunge et contrairement à celles de Raschig), elle est en revanche caractérisée au-dessus de 150° par un fragment rectiligne marquant le stade intermédiaire d'oxydation qui correspond à $N^2O^3$. On aurait en somme trois types de courbes, représentées par la figure 4.

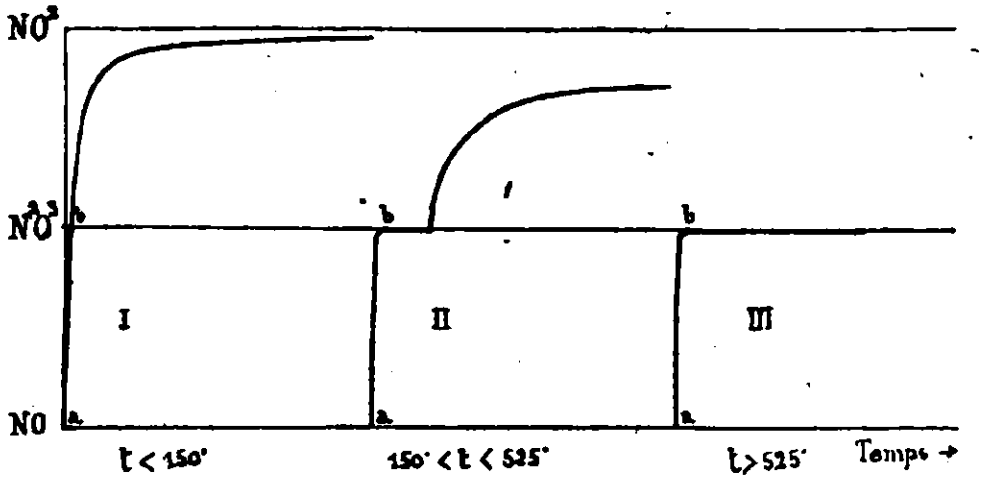



Fig. 4.

La partie *a b* de ces courbes ne se distingue pas pratiquement d'une verticale, à cause de la rapidité de l'oxydation NO → $N^2O^3$.

*Expériences au-dessous de 0°.* — Une série d'essais a été faite à basse température, au moyen d'un tube de 400 cc. de contenance, renfermé dans un vase de Dewar, et refroidi par un mélange d'alcool et de neige carbonique, d'abord à — 25°, puis vers — 50°. La marche de la réaction est la même à ces températures inférieures à 0° : lorsque dans le tube plein d'air on envoie un courant d'oxyde azotique, on voit les parois se recouvrir instantanément de cristaux blancs que l'analyse montre être $N^2O^4$ (P. F. = — 11°), et qui peuvent subsister indéfiniment dans ces conditions. Mais si l'on continue à faire passer l'oxyde azotique de façon à ce qu'il soit en excès, les cristaux se teintent de bleu, entrent en fusion, et $N^2O^3$ se rassemble à la partie inférieure du tube sous forme d'un liquide d'un beau bleu foncé (P. F. de $N^2O^3$ = — 82°). Si l'on envoie alors de l'air en étalant ce liquide sur les parois, il perd sa couleur en reproduisant les cristaux blancs de $N^2O^4$. Ces transformations, rendues frappantes par le changement instantané d'état physique et de couleur, peuvent être répétées un nombre quelconque de fois.

Il ressort de ces faits : 1° que lorsque l'air est en quantité insuf-

fisante, c'est toujours $N^2O^5$ qui se forme, aussi bien au-dessous de 0° qu'à la température ordinaire, mais les conditions physiques à basse température rendent cette formation bien plus évidente.

2° Qu'en présence d'un excès d'air, la peroxydation jusqu'au stade $N^2O^4$ est extrêmement rapide au-dessous de 0°, puisqu'à —25° et —50°, on voit se former tout de suite les cristaux blancs.

La courbe d'oxydation, du type I, se réduit en son entier à une droite sensiblement verticale.

3° Que la combinaison directe de NO avec $N^2O^4$ pour former $N^2O^3$ est possible, tout au moins au-dessous de 0°.

*Interprétation des résultats.* — Examinons, en nous appuyant sur les divers résultats obtenus, les conséquences à tirer quant aux relations entre l'oxyde azotique, l'anhydride azoteux et le peroxyde d'azote.

Tout d'abord, dans toute la gamme des températures étudiées, c'est-à-dire entre —50° et +525°, l'oxyde azotique est intégralement oxydé par l'air sec, avec une très grande rapidité (moins de 1 sec.) qui ne paraît pas influencée par la température. Dans aucun cas, quelque brève que soit la durée de contact de l'air et de l'oxyde azotique, nous n'avons pu constater qu'une parcelle de ce dernier échappait à l'oxydation.

Le premier stade conduit à l'anhydride azoteux, mais l'oxydation ne s'arrête généralement pas là : si l'air est en quantité suffisante, elle se poursuit, et tend vers le peroxyde d'azote. C'est dans cette seconde période que l'influence de la température se fait grandement et nettement sentir : les essais au-dessous de 0° montrent que l'état final $NO^2$ est atteint en un temps inappréciable ; entre 0° et 150°, le second stade est franchi rapidement, mais en un temps mesurable, et la tranformation totale en $NO^2$ ne s'effectue qu'asymptotiquement ; cependant il n'y a pas d'arrêt qui marque le degré intermédiaire $N^2O^3$, et la courbe d'oxydation offre une convexité continue. Entre 150° et une température supérieure assez mal délimitée, probablement 220° à 250°, la formation de $NO^2$ est toujours complète, quoique de plus en plus lente, mais précédée d'un temps d'arrêt au degré intermédiaire $N^2O^3$. A partir de 250°, la réaction d'oxydation cesse d'être complète, et elle est limitée par la réaction inverse, de plus en plus prépondérante à mesure que la température s'élève davantage, si bien que l'équilibre :

$$2N^2O^3 + O^2 \rightleftarrows 4NO^2$$

est favorisé dans le sens de droite à gauche par une plus haute température.

Enfin, avant d'atteindre 600°, on constate qu'il ne peut se former de peroxyde d'azote. La réaction ci-dessus s'accomplit exclusivement dans le sens de la dissociation.

De ces observations, on doit conclure à l'existence et à l'individualité bien définie de $N^2O^3$, et cela dans un domaine de température bien plus étendu que les divers auteurs ne lui avaient accordé : 1° au-dessous de 0°, c'est-à-dire à l'état liquide (P. F. = —2° environ), son existence est généralement admise, puisqu'on a déterminé sans ambiguité ses propriétés physiques; mais nous avons vu qu'il ne peut subsister qu'en l'absence d'oxygène, et que mis en présence de l'air, il tend à former rapidement du peroxyde, qu'il soit gazeux ou liquide. Ceci expliquerait qu'on ait cru à sa dissociation dès avant 0°, avec production de $NO^2$, alors que ce dernier résulterait simplement de l'oxydation de $N^2O^3$ ;

2° A l'état gazeux, il ne peut subsister qu'en l'absence d'oxygène tant que la température est inférieure à 250° ; mais nous avons vu que son oxydation est d'autant plus lente que la température est plus élevée, avec un temps d'arrêt à partir de 150°. Au-delà de 250°, son oxydation, de moins en moins rapide, demeure incomplète jusqu'à ce que vers 525-550°, on atteigne sa zone de stabilité dans toutes les conditions, même en présence d'oxygène.

*Relation entre la dissociation du paroxyde d'azote et sa vitesse de formation.* —Reprenons les chiffres figurant dans les tableaux I et II, et traduisons-les d'une façon différente de la première : portant toujours en ordonnées le 0/0 de $NO^2$ formé (en molécules), nous porterons en abscisses les températures en réunissant par une courbe les points obtenus après une égale durée (*fig.* 5). La série de courbes ainsi constituée va se resserrant à mesure que chacune se rapporte à une durée plus longue, si bien que l'on peut tracer avec une certaine approximation la courbe limite qui marquerait à chaque température l'équilibre entre $N^2O^3$ et $NO^2$. La disparition totale de ce dernier serait ainsi fixée par extrapolation vers 600°.

Si la courbe limite offre la forme générale de ce genre de graphiques d'équilibre, il n'en est pas de même des diverses courbes particulières, qui montrent vers 100-150° une partie concave reliant deux fragments d'allure différente. Cette singularité ne fait d'ailleurs que traduire dans le système de représentation de la figure 5 le fait que l'écartement des courbes de la figure 3 n'est pas régulier, en particulier pour celles de 100°, 150° et 200°. Cette

anomalie pourrait s'expliquer si l'on admet que la vitesse de formation du peroxyde d'azote est influencée non seulement par la température, mais encore par son état de polymérisation plus ou

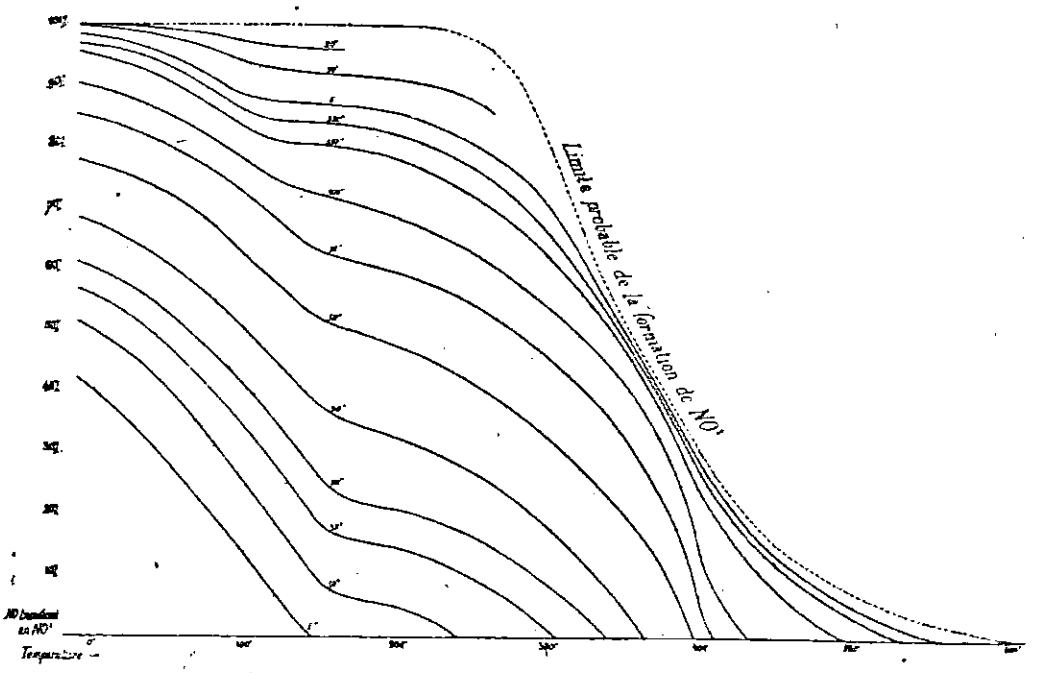



Fig. 5.

moins avancée au moment où il prend naissance. Ce serait très vraisemblable, car si la réaction :

$$2N^2O^3 + O^2 = 2N^2O^4$$

s'accomplit avec contraction, en revanche la réaction :

$$2N^2O^3 + O^2 = 4NO^2$$

a lieu avec augmentation de volume. Or, nous sommes en droit de considérer ces deux réactions comme distinctes, et d'appliquer chacune d'elles à la fraction de $NO^2$ ou de $N^2O^4$ pouvant exister à chaque température ; ces deux fractions sont connues par les travaux de Natanson, qui a étudié l'équilibre $N^2O^4 \rightleftarrows 2NO^2$. Représentons-le (*fig.* 6) par les courbes 1 et 2, donnant entre 0° et 150° le pourcentage de $N^2O^4$ et de $NO^2$ : dans le peroxyde d'azote ; ces deux courbes sont évidemment symétriques par rapport à l'axe 50 0/0, puisque la somme de leurs ordonnées donne toujours 100. Cherchons à établir la proportion de peroxyde d'azote, sous ses deux états, formé au bout d'un certain temps, 5minutes par exemple ; 1° à l'état de $NO^2$ au-dessus de 150°, où

il est entièrement dépolymérisé en $NO^2$, cette proportion nous est donnée par la courbe correspondante de la figure 5.

Au-dessous de 150°, admettons que la proportion formée soit après un temps égal la même qu'à 150°, c'est-à-dire 87 0/0 du $NO^2$ possible, représenté par la courbe 2 : nous obtenons ainsi la courbe 3, donnant le $NO^2$ formé.

2° A l'état de $N^2O^4$ ; celui-ci prenant naissance beaucoup plus rapidement, supposons que tout ce qui en peut exister soit formé au bout de 5 minutes : la courbe 1 représentera le $N^2O^4$.

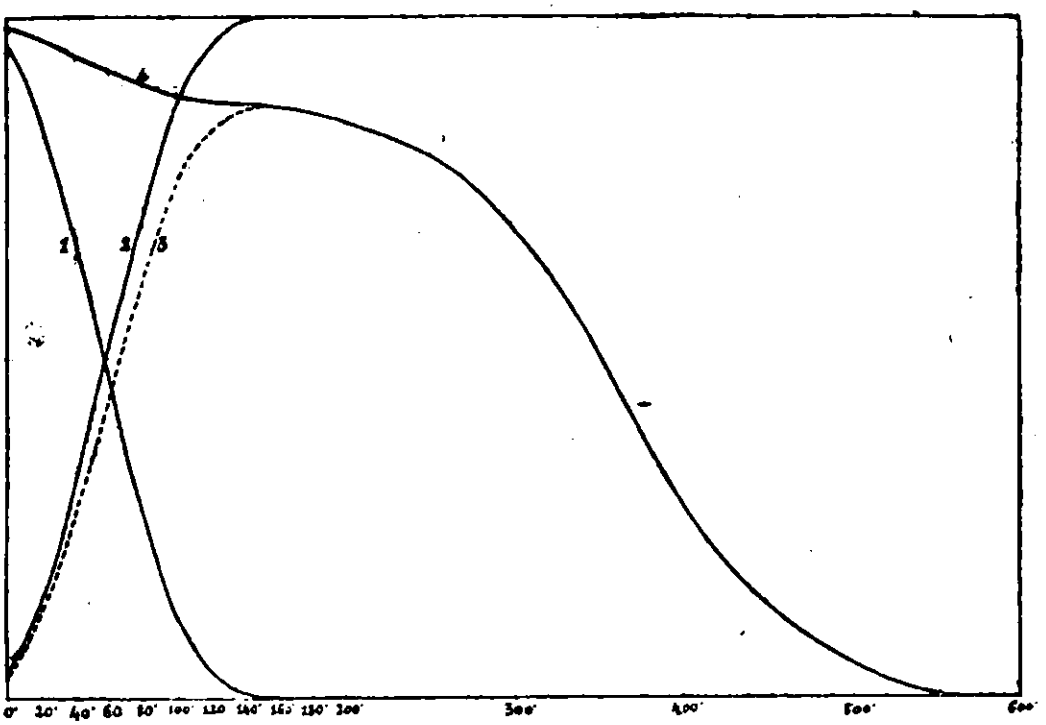



Fig. 1.

La proportion totale de peroxyde sous ses deux états, après 5 minutes, sera donc trouvée en additionnant les ordonnées des courbes 1 et 3, ce qui donnera la courbe 4. On voit qu'elle reproduit assez fidèlement l'allure de la courbe de 5 minutes de la figure 5, obtenue expérimentalement.

Cette explication n'est acquise qu'au prix des deux hypothèses ci-dessus, invérifiables, puisque seule la quantité totale de $N^2O^4 + NO^2$ est accessible à l'analyse ; mais, outre qu'elle est d'accord avec la théorie, elle prend de la vraisemblance du fait constaté que, aux températures où le peroxyde d'azote est presque entièrement polymérisé, sa formation est si rapide qu'on ne peut saisir le passage par le stade $N^2O^3$.

*Conclusion.* — En présence d'air sec, le terme final de l'oxydation de l'oxyde azotique est le peroxyde d'azote aux températures

inférieures à 250°; il se forme avec une vitesse décroissante à mesure que la température s'élève.

Au-dessus de 250°, l'oxydation ne peut aller jusqu'au peroxyde d'azote, l'anhydride azoteux étant de plus en plus abondant quand la température s'élève.

A partir de 600° environ, ce dernier se forme seul.

## DEUXIÈME PARTIE. — ÉQUILIBRES EN PRÉSENCE D'EAU.

L'action de l'eau sur le peroxyde d'azote peut se résumer dans la réaction :

$$6NO^2 \text{ (ou } 3N^2O^4) + 3H^2O = 3NO^2H + 3NO^3H$$

L'acide azoteux formé est instable dans les circonstances ordinaires, et se décompose immédiatement :

$$3NO^2H = NO^3H + 2NO + H^2O$$

si bien que l'on peut résumer en une seule ces deux réactions simplement en les additionnant; on a alors :

$$6NO^2 \text{ (ou } 3N^2O^4) + 2H^2O = 4NO^3H + 2NO$$

L'acide nitrique et l'oxyde azotique sont en effet le résultat final de l'action de l'eau sur le peroxyde d'azote, s'ils ne se trouvent pas en présence d'oxygène; dans le cas contraire, l'oxyde azotique mis en liberté régénère le peroxyde d'azote, et les réactions ci-dessus se reproduisent; de sorte que chaque cycle représenterait l'oxydation totale en acide nitrique des 2/3 de l'oxyde azotique produit dans le cycle précédent, alors que 1/3 serait périodiquement remis en liberté.

Mais après avoir étudié l'oxydation de l'oxyde azotique et établi comme nous l'avons vu précédemment qu'elle a lieu en deux stades de vitesse inégale, il y avait lieu de se rendre compte si cette variation de vitesse ne se manifestait pas lorsque l'oxydation se produit en présence d'eau; en d'autres termes, si l'anhydride azoteux ne prenait pas place dans les réactions écrites plus haut. On voit tout l'intérêt qu'offre ce point, puisque ce sont ces réactions qui constituent la dernière étape de la fabrication de l'acide nitrique synthétique.

Cette étude a été effectuée partie au moyen d'appareils de laboratoire, partie sur des installations industrielles de très grande capacité, ce qui permettait une vérification précieuse des résultats obtenus en petit, en les étendant à des durées et des surfaces de

contact infiniment plus grandes, à l'abri des variations accidentelles.

*Appareil et méthodes d'analyse.* — Il s'agissait de réaliser le contact, d'un côté des vapeurs nitreuses et de l'air en excès, d'un autre côté de l'eau de plus en plus chargée d'acide nitrique, de façon à mettre en présence tous les corps entrant dans les réactions ci-dessus. Le dispositif expérimental était constitué par l'appareil décrit au début. En réglant au préalable les durées de contact de l'oxyde azotique et de l'air, ainsi que leurs proportions nous pouvions, en nous basant sur les résultats déjà acquis, obtenir avec une approximation suffisante des mélanges de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux de la composition désirée. Ces vapeurs nitreuses passaient dans un tube en U contenant de la ponce imbibée d'eau ou d'acide nitrique à diverses concentrations, puis dans l'appareil d'analyse. Celui-ci comportait le dispositif précédemment décrit, c'est-à-dire un tube à trois boules contenant de l'acide sulfurique pur à 66° Bé, suivi d'un tube en U à ponce sulfurique. Mais il devait être précédé d'un réactif capable d'arrêter la vapeur d'eau et d'acide nitrique, formés dans la réaction ou entraînés, tout en laissant passer le mélange gazeux de $NO^2$ et $N^2O^3$ à examiner. Nous avons expérimenté dans ce but d'assez nombreuses substances : l'anhydride phosphorique donne de bons résultats pour retenir l'eau et l'acide nitrique faible ; mais celui-ci n'est qu'incomplètement retenu quand sa concentration dépasse 20° Bé. Nous nous sommes arrêté à un mélange de sulfate de cuivre anhydre, qui absorbe l'eau, et de carbonate de calcium, qui absorbe l'acide nitrique en dégageant de l'acide carbonique. L'action d'un tel mélange sur le peroxyde d'azote et l'anhydride azoteux est nulle, comme nous l'avons vérifié au moyen de vapeurs nitreuses de composition connue.

Le sulfate de cuivre et le carbonate de calcium en poudre, additionnés de ponce en grains pour augmenter la surface de contact et permettre la circulation des gaz, étaient contenues dans un tube en U, le tube abducteur des gaz plongeant jusqu'au sein du mélange afin d'éviter la condensation de gouttes liquides sur lesquelles les vapeurs nitreuses auraient pu réagir. Le tube en U était suivi d'un autre plus petit renfermant de la ponce phosphorique, pour absorber les traces d'eau qui auraient échappé au premier réactif.

Il est évident que les vapeurs nitreuses ne sont pas saisies par le dispositif d'analyse dans l'état d'équilibre où elles se trouvent avant d'avoir été desséchées ; en effet, après avoir été privées

d'eau et d'acide nitrique, elles réagissent, grâce à l'excès d'air, suivant le rythme que nous avons déjà étudié, c'est-à-dire tendent à se transformer intégralement en peroxyde d'azote. Mais connaissant le volume libre du tube sécheur et le débit par unité de temps, on peut savoir pendant quelle durée cette transformation se poursuit avant l'absorption par $SO^4H^2$.

Pour confirmer par l'expérience ces déductions basées sur les résultats obtenus dans la première partie de ce travail, nous avons soumis à l'analyse des gaz prélevés dans une même enceinte, les conditions étant identiques, sauf la durée de séjour dans l'appareil, que l'on pouvait faire varier en modifiant la vitesse d'aspiration. Nous avons ainsi trouvé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour une durée de séjour de | 4 | secondes : | $NO^2$ 0/0 à la sortie.. | 6.7 |
| — — | 9 | — | — .. | 11.9 |
| — — | 26 | — | — .. | 51.8 |

On voit que si l'on pouvait augmenter indéfiniment la vitesse du parcours, on trouverait dans ce cas particulier qu'il n'y a pas de peroxyde d'azote. Nous avons adopté une vitesse qui permette à l'absorption des gaz d'être complète, tout en laissant former le moins possible de peroxyde ; elle était telle que la durée de séjour dans le tube sécheur se trouvait de 5 secondes environ, correspondant vu la température (50°) et la dilution des gaz, à 8 ou 10 0/0 de peroxyde formé en supplément de celui pouvant exister auparavant.

*Action de l'eau.* — Des vapeurs nitreuses sont formées dans l'appareil par l'action de l'oxyde azotique et de l'air en grand excès (proportion $NO + O^2$), avec une durée de contact suffisante pour qu'elles contiennent 95 0/0 de peroxyde d'azote. Elles passent sur de la ponce imprégnée d'eau distillée, puis traversent le système desséchant et enfin sont recueillies dans l'appareil à analyse. Elles contiennent alors :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 ..... | 91.8 |
| $N^2O^4$ 0/0 ..... | 8.2 |

Abstraction faite de la petite quantité de peroxyde reformée dans le tube sécheur, on constate que la réduction en anhydride azoteux a été complète.

*Action de l'acide nitrique dilué.* — Les vapeurs nitreuses extraites d'une enceinte où elles ont été en contact intime avec de

l'acide nitrique à 13 0/0 (10 Bé, D = 1,075) donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 93.3 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 6.7 |

Après le contact avec de l'acide nitrique à 19 0/0 (15° Bé, D = 1,110) :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 93.5 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 6.5 |

Après le contact avec de l'acide nitrique à 31 0/0 (23°,4 Bé, D = 1,190) :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 93.8 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 6.2 |

Après le contact avec de l'acide nitrique à 42 0/0 (30° Bé, D = 1,265) :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 94.3 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 5.7 |

Dans ces quatre essais, le résultat est le même qu'avec l'eau pure.

*Action de l'acide nitrique concentré.* — Ce résultat change aussitôt que la concentration de l'acide nitrique dépasse le dernier chiffre indiqué ; c'est ainsi que lorsque l'on passe à l'acide à 47,5 0/0 (33°,5 Bé, D = 1,300), les vapeurs nitreuses offrent après le contact la composition suivante :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 69.2 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 30.8 |

La réduction du peroxyde d'azote en anhydride azoteux n'est plus complète, il s'établit un équilibre ; voyons ce qu'il devient en augmentant encore la concentration de l'acide nitrique, et cette fois, au lieu de partir de vapeurs nitreuses constituées presque uniquement par du peroxyde d'azote, formons-les dans la proportion exacte $N^2O^3$ (1) et envoyons-les aussitôt sur de l'acide nitrique à 62 0/0 (40° Bé, D = 1,383). Elles contiennent à la sortie :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 | 68.4 |
| $N^2O^4$ 0/0 | 31.6 |

(1) Nous savons que dans cea conditions, il ne se forme pas de peroxyde d'azote, même après plusieurs minutes de contact (Joliboïs et Sanfourche, *loc. cit.*).

Il est manifeste que l'anhydride azoteux a été partiellement oxydé.

Si, dans les mêmes conditions, on emploie l'acide nitrique à 94 0/0 (48° Bé, D = 1,500), l'oxydation est à peu près complète, comme le montre la composition des gaz à la sortie :

| | |
|---|---|
| $N^2O^3$ 0/0 ..... | 2.8 |
| $N^2O^4$ 0/0 ..... | 97.2 |

Comme il n'y a pas d'oxygène en excès, l'oxydation ne peut être due qu'à l'acide nitrique. On aurait donc :

$$2NO^3H + N^2O^3 = 2N^2O^4 + H^2O$$

Cette dernière expérience vérifie en effet quantitativement la réaction ci-dessus ; ce serait l'inverse de celle qui se passe en solution étendue :

$$2N^2O^4 + H^2O = 2NO^3H + N^2O^3$$

et qui est immédiatement suivie de la décomposition de $N^2O^3$.

Il est à remarquer que cette action oxydante de l'acide nitrique sur l'anhydride azoteux n'a jamais été signalée, à notre connaissance, alors que son action sur l'oxyde azotique est au contraire bien connue depuis longtemps.

*Mécanisme de la formation de l'acide nitrique.* — Les essais avec de l'eau pure et l'acide nitrique faible ont montré que le peroxyde d'azote existant dans les vapeurs nitreuses rétrograde sous l'action de l'eau à l'état d'anhydride azoteux. Le processus de l'oxydation de l'oxyde azotique est donc entièrement différent suivant qu'elle a lieu à sec (état final $N^2O^4$) ou en présence d'eau (état final $N^2O^3$). On peut l'expliquer de la façon suivante : l'action de $N^2O^3$ ou de $N^2O^4$ sur l'eau forme de l'acide nitrique en dégageant de l'oxyde azotique ; celui-ci, grâce à l'air en excès, s'oxyde d'abord en anhydride azoteux, réaction très rapide, comme nous l'avons montré. Mais la seconde période de l'oxydation ($N^2O^3 \rightarrow N^2O^4$) est bien moins rapide, aussi la réaction $N^2O^3 \rightarrow NO^2H$ s'accomplit avant (1), remettant en liberté une portion d'oxyde azotique, qui recommence le même cycle. On a en définitive :

$$3N^2O^3 + 3H^2O = 6NO^2H \text{ (instable)}$$

$$6NO^2H = 2NO^3H + 4NO + 2H^2O$$

(1) Elle a lieu en moins de 2 secondes, d'après Arthur A. Noyes.

ou, si l'on se refuse à admettre la formation de l'acide azoteux, la réaction résultant de l'addition de ces deux :

$$3N^2O^3 + 2H^2O = 2NO^3H + 4NO$$

Le cycle d'oxydation de l'oxyde azotique produit se répète immédiatement, et ainsi de suite. Il y a donc régénération périodique des 2/3 de l'oxyde azotique initial, et non de 1/3 ainsi que le comporteraient les équations que nous avons rappelées au début.

Il résulte de ces constatations que ce n'est pas le peroxyde d'azote qui sert d'intermédiaire à la formation d'acide nitrique à partir de l'oxyde azotique, mais l'anhydride azoteux; c'est du moins ce qui se passe dans les installations habituelles, où le contact entre les vapeurs nitreuses, l'air et l'eau est permanent. Mais, si par un artifice quelconque on assurait périodiquement l'oxydation totale en $N^2O^4$ de l'oxyde azotique avant de faire agir l'eau, la productivité d'une installation serait augmentée, puisque à chaque cycle ce seraient les 2/3 des composés nitrés qui seraient transformés en acide nitrique, au lieu de 1/3 quand l'oxydation ne dépasse pas $N^2O^3$. C'est ce qui a été réalisé par certains expérimentateurs, en ajoutant une tour d'oxydation vide avant les tours d'absorption, et mieux en alternant des tours d'oxydation avec les tours d'absorption. L'avantage de ces dispositifs a été nettement constaté, sans que, croyons-nous, on ait saisi jusqu'ici le rôle primordial joué par le composé qui sert d'intermédiaire.

D'autre part, l'action oxydante de l'acide nitrique concentré sur l'anhydride azoteux montre qu'on ne peut songer à dépasser une teneur de 50 0/0, puisqu'au-delà, l'acide nitrique est réduit avec formation de peroxyde d'azote. Effectivement, c'est bien la limite atteinte par l'acide que fournissent les colonnes de récupération des vapeurs nitreuses, ou les tours des installations d'acide synthétique. On atteindrait sans doute une concentration plus élevée si, en assurant l'oxydation totale des vapeurs nitreuses, on provoquait l'action sur l'acide nitrique aqueux, non de l'anhydride azoteux, mais du peroxyde d'azote. Ce dernier point fait l'objet de nos recherches actuelles.

## N° 77. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins; par E. CANALS (*suite*).

(18.10.1919)

Dans mes précédentes notes (1) je n'ai examiné que des métho-

(1) *Bull.* 1918, (4), t. 23, p. 422; 1919, t. 25, p. 90.

des pondérales de dosage du calcium et du magnésium. Les critiques des méthodes volumétriques qui vont suivre ne s'adressent qu'au dosage du magnésium, M^lle^ Robert (1) ayant vérifié le degré de précision du dosage volumétrique du calcium, celui-ci étant effectué en dissolvant l'oxalate de calcium par HCl et titrant ensuite avec une solution de $MnO^4K$.

I. — *b*) *Degré de précision des différentes méthodes de dosage du magnésium* (suite). — *Dosage volumétrique.*

Il ne faut pas perdre de vue, que mes notes de chimie analytique publiées ici sont faites en vue du travail de chimie physiologique végétale dont j'ai déjà parlé et que j'ai entrepris sous la direction de M. le professeur Gabriel Bertrand. Les méthodes pondérales de dosage me permettant d'apprécier exactement le milligramme d'ion Mg, on comprendra pourquoi je n'étudierai la valeur des dosages volumétriques que pour des doses d'ions Mg inférieures au milligramme. J'ai examiné les deux moyens classiques de dosage volumétrique :

1° Celui qui précipite Mg à l'état de $PO^4MgNH^4$, suivi d'une dissolution dans HCl et titrage de $P^2O^5$ par la liqueur d'urane ;

2° Celui qui précipite encore Mg en $PO^4MgNH^4$ dissout par HCl et dose colorimétriquement $NH^3$ par le réactif de Nessler.

Dans le premier cas j'ai pu doser jusqu'à 2/10 de milligramme d'ion Mg et avec le deuxième procédé j'ai pu évaluer nettement 1/100 de milligramme d'ion Mg.

*$b_1$*) *Dissolution de* $PO^4MgNH^4$ *et dosage de* $P^2O^5$ *par la liqueur d'urane.*

Une solution de $SO^4Mg$ est précipitée en présence de $NH^4Cl$ et $NH^3$ par $PO^4Na^2H$. J'abandonne au repos pendant quinze minutes, puis je lave le précipité par centrifugation avec de l'eau ammoniacale à 1/10, je dissous par HCl à 5 0/0 en quantité minima (5 gouttes suffisent pour 1 milligramme d'ion Mg), j'ajoute et rince le tube avec 10 à 15 cc. d'eau distillée. On verse dans une petite capsule en porcelaine et dose par la liqueur d'urane dont 1 cc. correspond à $0^{mmg},5$ de $P^2O^5$.

J'avais tout d'abord essayé une solution d'urane à $0^{mmg},25$, mais les deux réactifs indicateurs habituels, ferrocyanure et teinture de cochenille, laissait passer la fin de la réaction et j'obtenais des

(1) M^lle^ Robert. Thèse Sciences, Paris, 1915.

résultats trop élevés ainsi que l'indique le tableau suivant :

| | | Trouvé en ion Mg. Ferrocyanure. | Cochenille. | Théorie. |
|---|---|---|---|---|
| 1° | Solution de $SO^4Mg$ 1 cc. renfermant 1 mgr. Mg..... 1 cc. sol. $NH^4Cl$ à 1/10 + 5 gouttes $NH^3$..... 1 cc. $PO^4Na^2H$ à 1/15..... Volume total 7 cc..... | $1^{mgr},30$ | » | $1^{mgr}$ |
| 2° | Id..... | » | $1^{mgr},11$ | id. |
| 3° | Id. sauf 1/2 cc. de sol. de $SO^4Mg$... | 0,62 | » | 0,5 |
| 4° | Id..... | » | 0,49 | id. |

On peut voir qu'avec la teinture de cochenille on obtient des résultats se rapprochant davantage de la théorie, mais la fin exacte de la réaction est assez difficile à saisir.

Aussi j'ai recommencé mes expériences avec une solution deux fois plus forte : 1 cc. correspondant à $0^{mmg},5$ de $P^2O^5$. En même temps j'ai modifié légèrement le procédé ; voici comment : Dans des tubes cylindriques à centrifugation d'une contenance de 10 cc. environ, je mets la solution de $SO^4Mg$ à doser, opère comme précédemment jusqu'à la dissolution du précipité par HCl. On verse dans des tubes à essais, on rince et on ajoute 5 gouttes de solution acéto-acélique à 1/10, puis 5 gouttes de teinture de cochenille. On chauffe légèrement jusqu'à près de l'ébullition et on dose $P^2O^5$ avec la liqueur d'urane jusqu'à coloration gris verdâtre.

Voici maintenant les proportions des corps précipitants utilisés avec les résultats obtenus :

| | | Trouvé en ion Mg. | Théorie. |
|---|---|---|---|
| 1° | 1 cc. solution $SO^4Mg$ renfermant 1 mgr. Mg.. 3 cc. $H^2O$ dist..... 1 cc. sol. $NH^4Cl$ à 1/10..... 5 gouttes sol. $NH^3$..... 1 cc. sol. $PO^4Na^2H$ à 1/15..... | mgr 1,14 | mgr 1 |
| 2° | Id..... | 1,14 | id. |
| 3° | Id. mais 1/2 cc. sol. $SO^4Mg$..... | 0,57 | 0,5 |
| 4° | Id..... | 0,59 | id. |

La méthode est donc suffisamment exacte et on pourra ainsi évaluer l'ion magnésium jusqu'à 2/10 de milligramme.

*$b_2$) Dissolution de $PO^4MgNH^4$ et dosage colorimétrique de $NH^3$ par le réactif de Nessler.*

On opère comme précédemment sauf pour le lavage du précipité

de $PO^4MgNH^4$; on emploie ici de l'eau saturée de phosphate de sodium. On dissout ensuite le précipité avec une solution de HCl à 1 0/0. On met cette dissolution dans des tubes de diamètre connu, on ajoute X gouttes de réactif de Nessler, on porte à volume connu et compare à une gamme étalon. Cette gamme était faite extemporanément avec une solution de $NH^4Cl$ chimiquement pur, titrée à $3^{gr},147$ 0/00 : 1 cc. de cette solution renferme 1 milligramme de $NH^3$. Il suffisait ensuite de diluer cette solution au dixième ou au centième pour avoir des quantités d'ammoniaque correspondantes au dixième ou au centième de milligramme. J'ai obtenu comme moyenne les chiffres suivants :

| | Trouvé. | Théorie. |
|---|---|---|
| | mgr | mgr |
| Tube I | 0,1 en $NH^3$ | 0,14 |
| — II | 0,075 | 0,07 |
| — III | 0,05 | 0,035 |
| — IV | 0,01 | 0,007 |

Je signale en passant de ne pas remplacer dans le lavage du précipité de phosphate ammoniaco magnésien, la solution saturée de phosphate de sodium par de l'eau saturée de phosphate ammoniaco magnésien; on trouve toujours des résultats trop forts.

Ainsi se trouve exposé par les trois notes publiées dans ce bulletin une première partie de travail concernant le dosage du calcium et du magnésium dans les milieux salins. Reste à traiter, ainsi que je l'ai annoncé pour prendre date, la question concernant le dosage du calcium en présence du magnésium. Ces recherches rentreront dans un mémoire d'ensemble que j'ai l'intention de présenter comme thèse de doctorat.

## N° 78. — Germination et formation de la chlorophylle dans une atmosphère confinée dépourvue d'anhydride carbonique, par M. N. A. BARBIERI.

(6.11.1919)

Le cycle végétal d'une plante phanérogame se divise en deux périodes bien distinctes, la première caractérisée par la germination et la formation de la chlorophylle, la seconde par la floraison et la fructification.

*1re Période. Germination et formation de la chlorophylle.*

*Recherches de laboratoire.* — A) On met cinq grains d'un blé

(*tritieum*) ou d'une vesce (*vicia*) sur du coton hydrophile stérilisé, tassé sur le tiers inférieur d'un long tube d'essais et imbibé d'eau distillée bouillie. On introduit séparément trois tubes ainsi préparés (tubes à germination) dans 2 flacons de 3 à 5 litres, bouchés à l'émeri, dont l'un en verre clair et l'autre en verre coloré, contenant chacun de l'oxygène pur et 500 cm³ d'eau de baryte. On les ferme hermétiquement ; on expose le flacon en verre clair à la lumière et on garde celui en verre coloré dans l'obscurité.

B) Un petit tube d'essais très court (Fig. 1) rempli d'eau de baryte (4) entouré de coton hydrophile stérilisé est emboité dans un deuxième (3) à peine plus long.

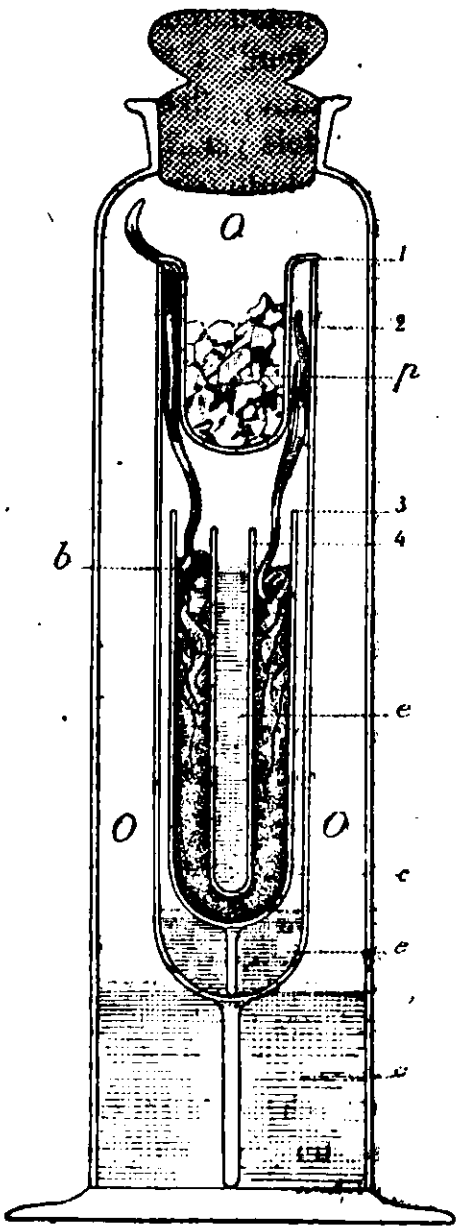


Fig. 1.

Sur le coton imbibé au préalable d'eau de chaux on place deux grains de blé. On glisse les deux tubes dans un troisième (2) plus long rempli d'oxygène pur qui possède dans sa partie inférieure de l'eau de baryte (e) et dans sa partie supérieure, adapté à ses bords, un dé en verre (1) avec la potasse caustique.

L'ensemble de ces groupes de tubes est nommé appareil à germination acarbonique. On introduit séparément un appareil à gormination acarbonique dans deux autres flacons en tout semblables aux précédents dont l'un est exposé à la lumière et l'autre est gardé dans l'obscurité.

C) Des tubes à germination sont laissés à l'air ambiant comme témoins.

D) Pour renouveler souvent l'O, on place deux appareils à germination acarbonique dans une colonne à dessiccation avec robinets contenant de l'oxygène pur et 500 cm³ d'eau de baryte.

Dans une atmosphère d'oxygène pur, à la température de 12-18°

centigrades, au contact de l'eau distillée ou de l'eau de chaux, à la lumière ou dans l'obscurité, les grains de blé commencent à germer entre 48 et 60 heures comme les témoins développés à l'air ambiant. La chlorophylle apparaît dès la première heure, les racines pénètrent dans le coton, et les feuilles demeurent toujours vertes. Les plantules atteignent une hauteur de 12 à 20 cm., elles meurent entre 70 et 90 jours après avoir épuisé toutes les réserves de la graine réduite à la seule écorce vidée de l'amande. Cette limite de 90 jours n'est pas non plus devancée par les céréales cultivées dans les liqueurs dites nutritives (mélange variable de sels alcalins, alcalino-terreux, magnésiens et métalliques) ainsi que divers auteurs semblent l'avoir observé. Les feuilles du blé nées dans l'obscurité, ont un aspect blanc porcelaine, elles sont complètement dépourvues de chlorophylle. Toutefois vers leurs extrémités elles présentent une teinte jaunâtre, produite par une évolution probable de la matière colorante de l'écorce ou bléine (1). Cette teinte témoigne comment les plantes même dans l'obscurité peuvent former leur matière colorante profonde. En effet les plantes possèdent deux matières colorantes l'une verte « superficielle » on chlorophylle, l'autre profonde ou chromophylle variable de plante à plante et qui est tantôt noire « nigrophylie (fèves) tantôt rouge » (poirier) tantôt jaune (céréales). La chlorophylle séparée par les solvants neutres est amorphe, de consistance cireuse, verte, soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, dépourvue de cendres avec traces douteuses d'azote.

Le carbonate de baryum se forme à la surface de l'eau de baryte (e) après 24 heures environ, il augmente avec le temps et précipite. Dans une atmosphère confinée d'hydrogène pur et d'azote pur il n'y a qu'un faible début de germination. Dans une atmosphère confinée d'anhydride carbonique pure il n'y a pas de germination.

*Expériences à l'air libre.* — On rempli de terre fertile, très finement tamisée, trois caisses de végétation et on sème dans chaque caisse trois féveroles à une distance égale l'une de l'autre.

(A) Autour de chaque féverole de la première caisse on place des verres à pied, enfoncés dans le sol jusqu'à leurs bords et par deux tiers remplis de potasse caustique. On couvre chaque féverole et les verres à pied correspondants avec une cloche en verre (hauteur 40 m.) rempli d'oxygène pur et approfondi un peu dans le sol.

(B) On laisse la deuxième caisse à l'air libre.

(1) N. A. Barbieri. Analyse immédiate du blé. *C. R.*, 17 août 1914, t. **159**, p. 431.

(C) On couvre la troisième avec une autre caisse qui possède des trous dans la paroi exposée au Nord, et cela pour soustraire les plantes à l'action de la lumière tout en permettant le jeu de l'air.

Fig. 2.

Les féveroles de la caisse III, (*fig.* 2, *3*) étaient faibles, chétives, avec des petites feuilles presque incolores, les féveroles de la caisse I (*1*) étaient plus robustes que celles de la caisse II (*2*). Toutes les féveroles ne possédaient pas des tubercules radicaux.

L'ensemble de ces recherches, en ce qui concerne la première période végétative prouvent :

*a*) Toute germination ou tout début de germination est marqué par une élimination de gaz carbonique avec formation de la chlorophylle à la lumière et avec formation de la chromophylle dans l'obscurité ;

*b*) Les plantes ne dédoublent pas le gaz carbonique de l'air et celui produit par la respiration de leurs tissus après avoir fixé le carbone et éliminé l'oxygène ;

*c*) Il y a une différence profonde entre le carbone de l'anhydride carbonique de l'air, celui de carbonates minéraux et le carbone des tissus vivants ou carbone plastique, comme on pourra mieux le constater dans les expériences relatives à la deuxième période végétative, expériences qui seront ultérieurement relatées.

# EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

**Les cristaux liquides de l'acide agaricique**; **P. GAUBERT** (*C. R.*, t. **168**, p. 277; 2.1919).

**Sur la miscibilité du phénol et des liqueurs alcalines**: **R. DUBRISAY, TRIPIER** et **TOQUET** (*C. R.*, t. **167**, p. 1036; 12.1918). — Le coefficient de miscibilité de $H^2O$ et $C^6H^5OH$ est nettement accru par la dissol. de bases alcalines dans la phase aqueuse. Etude faite en appliquant la méthode de Rothmund : on met en présence des quantités connues de $C^6H^5OH$ et de sol. alcaline titrée, on chauffe à dissol. et on note T à l'apparition du trouble. Les ac., les sels d'ac. forts ainsi que les carbonates alcalins diminuent ce coefficient. R. FABRE.

**Sur la résistance dynamique de l'acier**; **L. ROY** (*C. R.*, t. **168**, p. 304; 2.1919).

**Influence de divers facteurs sur la vitesse critique de trempe des aciers en carbone**; **M. PORTEVIN** (*C. R.*, t. **168**, p. 316; 2.1919).

**Comparaison entre l'équilibre élastique interne des alliages après trempe et après écrouissage par étirage à froid**; **A. PORTEVIN** (*C. R.*, t. **167**, p. 1038; 12.1918).

**Sur l'écrouissage du plomb, de l'étain et du thallium**; **P. NICOLARDOT** (*C. R.*, t. **168**, p. 558; 3.1919). — Ces 3 métaux s'écrouissent et leur recuit, malgré sa rapidité, est soumis aux mêmes règles que celui des autres métaux. Ils se recuisent spontanément à T ord., et d'autant plus vite que T est plus élevée.

R. FABRE.

**Calcul du rapport des chaleurs spécifiques principales du benzène et du cyclohexane par la méthode cyclique de M. Leduc**; **G. DÉJARDIN** (*C. R.*, t. **168**, p. 161; 1.1919).

**Sur l'évolution et les propriétés magnétiques de l'hydrate chromique en solution alcaline**; **F. BOURION** et **A. SÉNÉCHAL**

(*C. R.*, t. **168**, p. 89; 1.1919). — Toute liq. chromique alcaline qui évolue, finit par coaguler, dans un temps d'autant plus petit que T était plus élevée. Le paramagnétisme de ces sol., évalué par la détermination de la susceptibilité magnétique à la balance de Curie-Chéneveau, diminue avec le temps d'environ 20 0/0. Les sesquioxydes de Cr, arrivés au terme de leur évolution, malgré la disparition de leurs affinités chimiques, semblent demeurer des complexes imparfaits. R. FABRE.

**Sur la constitution des vapeurs nitreuses; P. JOLIBOIS** et **A. SANFOURCHE** (*C. R.*, t **168**, p. 235; 1.1919). — L'air et NO s'écoulant à débit constant et à des vitesses déterminées, se réunissent après dessic. et réagissent pendant un temps variable. On fait alors barboter les gaz dans $SO^4H^2$ c$^{d}$. NO n'est pas absorbé, $N^2O^3$ est intégralement transf. en sulfate acide de nitrosyle, tandis que $NO^2$ donne mol. égales de ce corps et de $NO^3H$. Un essai au nitromètre combiné à un titrage à $MnO^4K$ permet de calculer les proport. de $N^2O^3$ et $NO^2$. Si l'air et NO sont dans les proport. nécessaires pour former $N^2O^3$, la comb. est instantanée, sans qu'aucun comp. nitrique ne prenne naissance, $N^2O^3$ n'étant pas dissocié dans ces cond. Si la réaction a lieu dans les proport. nécessaires pour former $NO^2$, on obtient d'abord $N^2O^3$, et la transf. totale en $NO^2$ a lieu rapidement (100″ dans les exp. indiquées). Si O est en excès, le terme ultime de l'oxydation ne dépasse jamais $NO^2$. Si on fait passer les vap. nitreuses dans un tube de quartz à 400°, l'équilibre tend vers $N^2O^3$, avec destruction partielle de ces vapeurs. R. FABRE.

**Sur l'oxydation du bioxyde d'azote par l'air sec; A. SANFOURCHE** (*C. R.*, t. **168**, p. 307; 2.1919). — La réaction entre l'air et NO s'accomplit en 2 stades de vitesses très différentes; le premier, rapide, correspond à form. de $N^2O^3$, et le second plus long aboutit à $NO^2$. Dans un travail antérieur (voir ce *Bull.*), l'auteur a démontré que, à T ord., la vitesse n'est pas influencée par la variation de la proport. d'air. De — 50° à + 600°, l'oxydation est intégrale et très rapide. Le stade d'oxydation demeurant à $N^2O^3$ n'est pas influencé par T. Quant au passage à $NO^2$, il est régi par la réaction réversible : $2N^2O^3 + O^2 \rightleftarrows 4NO^2$, dans laquelle le déplacement de l'équilibre a lieu de droite à gauche si T varie de 200 à 600°. A cette T, la dissociation est complète. R. FABRE.

**Le cycle d'oxydation du bioxyde d'azote en présence de l'eau; A. SANFOURCHE** (*C. R.*, t. **168**, p. 401; 2.1919). —

1° L'oxydation de NO, en prés. d'$H^2O$, a pour intermédiaire $N^2O^3$ et non $NO^2$; il en résulte que le cycle comporte la régénération périodique des 2/3 de NO ; 2° $N^2O^3$ est oxydé par $NO^3H$ de conc. suffisante, avec form. de $NO^2$ et $H^2O$ (réaction réversible). Il doit donc s'établir un équilibre pour une certaine conc. en $NO^3H$ (50 0/0). Dans l'industrie, c'est autour de cette teneur qu'oscille $NO^3H$ récupéré dans les colonnes, ou fabriqué par le procédé des tours. R. FABRE.

**Sur la silice amorphe précipitée ; P. BRAESCO** (*C. R.*, t. **168**, p. 343; 2.1919). — On désigne d'ordinaire sous le nom de silice amorphe, $SiO^2$ pptée et calcinée. On peut rechercher à préciser son état réel par la mesure de la dilatation, car le quartz, la cristobalite et la tridymite présentent des anomalies de dilatation caractéristiques. Les mesures ont été faites à l'appareil de Chévenard au moyen de baguettes agglomérées au silicate de Na, et par comparaison avec un barreau (Ni-Cr). $SiO^2$ pptée, déshydratée et chauffée à 600° se comporte comme $SiO^2$ vitreuse ; c'est donc bien la variété amorphe. Mais dès qu'elle a été calcinée à 1000°, elle présente un chang' de dilatation entre 220 et 240°, propr. caractéristique de la cristobalite qui présente une variation allotropique à 235°, accompagnée d'une dilatation brusque. On a donc à faire dans ce cas avec $SiO^2$ crist. dans la variété cristobalite.

R. FABRE.

**Méthode de traitement du béryl pour en extraire la glucine ; H. COPAUX** (*C. R.*, t. **168**, p. 610; 3.1919). — La composition du béryl du Limousin ou de Madagascar est sensiblement : $Al^2O^3.6SiO^2.3GlO$; soit 67 0/0 de $SiO^2$, 19 0/0 $Al^2O^3$ et 14 0/0 de GlO. Il est très réfractaire aux ac., mais sensible aux alcalis, qui, à 400°, le transf. en silico-aluminato de Gl et d'alcali, attaquable par les acides. L'élimination ultérieure de $SiO^2$ gélatineuse est difficile. La désagrégation du béryl par $SiF^4.2NaF$ à 850° est préférable. La masse frittée est épuisée par $H^2O$ bouill., et l'on purifie GlO dans la solution, en la faisant cristalliser en $GlSO^4 + 4H^2O$, qui n'est isomorphe ni de $(SO^4)^2Al^2$ ni de $(SO^4)^3Fe^2$. On recueille ainsi les 9/10 de la glucine du minerai. R. FABRE.

**Sur l'évolution et l'oxydation de l'hydrate chromique en solution alcaline ; F. BOURION et A. SÉNÉCHAL** (*C. R.*, t. **168**, p. 59 ; 1.1919). — Une sol. alcaline d'hydrate chromique subit une évolution qui tend à lui faire perdre en vieillissant toute activité

chimique, et spécialement ses propr. réductrices, d'autant plus rapidement que la conc. en Cr est plus grande et la conc. en alcali plus petite. R. FABRE.

**Solubilité de l'hydrate cuivrique, dans une certaine mesure de dosologie, par l'hydrate sodique et l'hydrate potassique; M. JUSTIN-MUELLER** (*C. R.*, t. **167**, p. 779; 11.1918). — $Cu(OH)^2$ est complèt' sol. dans lessives NaOH, 37-39° B°, ou KOH, 45-48° B°, la proport. pour 100 cc. liq. alcaline, étant de $0^{gr},78$ de $Cu(OH)^2$ ou la quantité équivalente d'un sel de Cu. R. FABRE.

**Sur les carbures des terres rares du groupe cérique; A. DAMIENS** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **10**, p. 137-184; 9.10.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 1128, t. **15**, p. 46-370-372.

R. FABRE.

**Etude de la carburation de l'oxyde cérique; A. DAMIENS** (*Ann. de Chim.* (9), t. **10**, p. 330-352; 11 et 12.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **15**, p. 46 et 372. R. FABRE.

**Recherches sur la houille; A. PICTET** (*Ann. de Chim.*, (9), t. **10**, p. 249-330; 11 et 12.1919). — Exposé général des recherches effectuées par l'auteur et ses élèves et partiellement exposées au *Bull.* (voir *Bull.* (4), t. **12**, p. 542; t. **15**, p. 391; t. **16**, p. 112 et 261; t. **17**, p. 382; t. **18**, p. 805; t. **19**, p. 326; t. **21**, p. 55 et 125, et t. **23**, p. 213 et 439). Cette étude a été entreprise pour déterminer sous quelle forme N est contenu dans la houille, où il existe dans la proport. de 1 0/0, et quels changements la fossilisation opère sur les déchets azotés du métabolisme cellulaire (alcaloïdes), au-delà de la période vitale des plantes. — A. *Distillation de la houille sous P. réd.*, à $T \leqslant 450°$, sous 13-15 mm. Elle conduit à l'obtention : 1° De gaz d'une odeur différente de celle du gaz d'éclairage; 2° De l'eau, 1,5 0/0, acide, ne contenant pas de $NH^3$; 3° : 4 0/0 de goudron, et 4° Un résidu de coke rappelant celui de distillation du pétrole. *Le goudron du vide.* Liquide huileux, translucide, légère fluorescence verte, odeur de pétrole, contenant : Hydrocarbures sat. : 30 0/0; Hydrocarbures non sat. : 68 0/0; alcools : 2 0/0; bases : 0.2 0/0. Les hydrocarbures sat. forment une série homologue; ce sont des cyclanes, de la série du cyclohexane, de form. $C^nH^{2n}$, en $C^9$ (hexahydromésitylène), $C^{10}$ (hexahydrodurène), $C^{11}$, $C^{12}$, $C^{13}$, $C^{16}$, $C^{30}$ (carbure solide extrait aussi du pétrole de Galicie : mélène). Les hydrocarbures non sat., sol.

$SO^2$ liq., dont 3 appartiennent à la série homologue $C^nH^{2n-4}$ fournissent les mêmes dér. que le métaxylène, le mésitylène et le prélnitol, dont ils sont des dér. dihydrogénés. Les termes supérieurs ne présentent pas de caractères d'homologie, et possèdent de 3 à 5 doubles liaisons : 3 isomères, $C^{11}H^{16}$; $C^{12}H^{14}$, $C^{12}H^{16}$, $C^{13}H^{16}$ (hexahydrofluorène). Les alcools, retirés à l'état d'alcoolates, très instables, incol., à odeur de menthol, monoatomiques, formant les termes en $C^7$, $C^8$, $C^9$, $C^{10}$, $C^{11}$, de la série homologue $C^nH^{2n-6}O$. Ce sont les produits primaires de la distillation de la houille, d'où dérivent les phénols du goudron ord. Les phénols se trouvent en quantité notable (8 0/0), apparaissant surtout au bout d'un certain temps. On isole ainsi le phénol, les crésols et les xylénols, d'un goudron datant de 5 ans, et provenant de transf. spontanée des alcools. Les bases contenant un noyau aromatique non hydrogéné, n'existent pas comme telles dans la houille, ni dans l'extrait benzénique. Ce sont des produits de déc. pyrogénée. On isole les toluidines. $C^8H^7N$, $C^9H^9N$, $C^{10}H^{11}N$, $C^{11}H^{13}N$, $C^{12}H^{15}N$. — B. *Epuisement de la houille par $C^6H^6$.* L'extrait benzénique est, comme le goudron du vide, un liquide brun, assez fluide, à odeur de pétrole, de composition chimique très semblable. Néanmoins, les carbures sat. ne forment ici que le 1/4 du mélange. On y retrouve toutes les séries des hydrocarbures précédents, qui constituent donc la partie liquide préexistante dans la houille. Aucune série ne commence en $C^6$; il n'y a donc ni cyclohexane ni aucun de ses dérivés. — C. *Les relations de la houille et du pétrole.* Le liquide de la houille est formé d'hydrocarbures faisant partie intégrante de certains pétroles naturels, sans être toutefois identique à aucun d'entre eux, pris isolément. Les hydrocarbures actifs de la houille sont racémisés à 150°; ils se retrouvent dans l'extrait benzénique, mais non dans le goudron du vide obtenu à cette T. La présence de ces comp. actifs semble constituer une preuve contre l'hypothèse de la form. de la houille par dist. sèche des mat. végétales à haute T. Parmi les 3 hypothèses émises sur l'origine des pétroles (minérale, animale et végétale), les exp. précédentes s'accordent avec la 3e. La déc. des mat. végétales peut conduire à des prod. différents, suivant les conditions suivant lesquelles celle-ci a lieu. On se trouverait ainsi en présence de 2 voies divergentes à l'origine, l'une passant par le lignite, la houille et l'anthracite pour aboutir au graphite, l'autre conduisant aux pétroles, bitumes et asphaltes. Ces phénomènes sont comparables à une distillation sèche bien lente. Le graphite et le grisou correspondent au coke et au gaz d'éclairage. Le liquide qui imprègne la

houille s'y forme lentement et continuellement au dépens de certains constituants de la masse solide. Cette déc. est accélérée par l'élévation de T ; c'est pourquoi le R' en goudron du vide est > que l'extrait benzénique. Si l'on trouve rarement des mines de charbon dans des régions pétrolifères, cela tient à la grande mobilité du pétrole. — D. *Le mécanisme de la formation du goudron.* Le goudron serait, d'après la théorie de Berthelot, un produit de synthèse pyrogénée, résultant de la polymérisation de produits gazeux ($CH^4$, $C^2H^2$, etc.). Or, si la houille est portée à 450°, ce ne sont point des gaz simples qui apparaissent, mais des comp. condensables, constituant le goudron du vide et différents du goudron ordinaire en ce que les comp. aromatiques y sont remplacés par leurs hydrures, les homologues de $C^6H^6$ par ceux du cyclohexane; les phénols par les alcools. Ces hydrures se convertissent facilement en comp. aromatiques plus stables. Le goudron du vide, dans un tube rempli de coke et porté au rouge, se transf. d'ailleurs en un liq. ayant tous les caractères du goudron. Il y a à la fois déshydrogénation et élimination des chaînes latérales, ce qui explique la présence de $CH^4$ et de ses homologues dans le gaz d'éclairage ainsi que celles de carbures en $C^6$ dans le goudron, absents dans le goudron du vide. Les carbures benzéniques dérivent des hydrocarbures non sat., et non des cyclanes, car ceux-ci chauffés au rouge donnent très peu de $C^6H^6$, mais des hydrocarbures non sat. de la série grasse. L'origine de la naphtaline et de l'anthracène reste seule encore inexpliquée. — E. *La composition de la houille.* La masse totale de la houille comprend 2 parties distinctes : la première, la plus considérable, est formée d'un mélange de corps stables, pauvres en H, et contenant presque tout O et N de la houille. La seconde partie (5 0/0) contient des dér. très hydrogénés, liquides à T ord., volatils dans le vide sans déc. et sol. dans les solv. org. Les plantes, qui ont formé la houille, étant constituées de cellulose, de lignine d'une part, et d'autres comp. org. (résines, terpènes...), à ces 2 catégories de matériaux correspondent la partie humique et la partie résineuse de la houille. Celle-ci fournit les hydrocarbures du goudron ord. et du gaz d'éclairage. CO, $NH^3$, phénols et coke sont les produits de déc. de la partie humique. H du gaz provient de la déshydrogénation pyrogénée de carbures hydroaromatiques. Quant à O, il se trouve presque tout dans la partie humique ; il se dégage à basse T en $H^2O$ ; à haute T en CO et phénols. Si l'on admet que la partie humique dérive de la partie cellulosique, on peut considérer que cet O fait partie, comme dans la cellulose, de noyaux de furfurane,

restant intacts dans la fossilisation. La distillation donnera donc des phénols comme le fait la cellulose elle-même. R. FABRE.

**Sur l'action des iodures alcooliques sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse**; **O. BAILLY** (*C. R.*, t. **168**, p. 560; 3.1919 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 201; 4.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 240. R. FABRE.

**Formation, par oxydation des substances organiques, d'un terme intermédiaire produisant spontanément l'urée**; **R. FOSSE** (*C. R.*, t. **168**, p. 320; 2.1919). — Après oxydation des mat. protéiques, ainsi que de la glycérine et des hydrates de carbone en présence de $NH^3$, on constate que le $R^t$ en urée augmente, après chauffage de la liqueur avec $NH^4Cl$. Une matière uréogène précède donc l'apparition de l'urée : c'est l'acide cyanique.

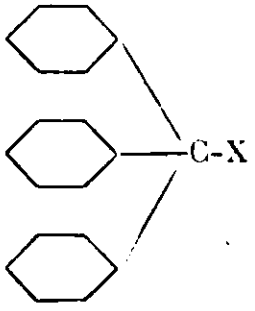
R. FABRE.

**Nouveau passage synthétique des corps gras aux corps aromatiques**; **Tel. KOMNIMOS** (*C. R.*, t. **167**, p. 781; 11.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 449. R. FABRE.

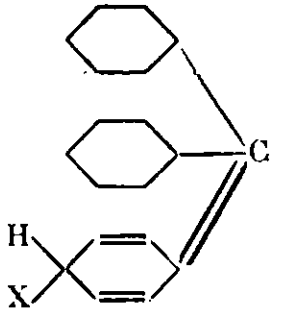
**Recherches sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés**; **M. DELACRE** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **10**, p. 101-137; 9.10.1918).

**Action de l'acide formique sur les triarylcarbinols**; **A. KOVACHE** (*Ann. Chim. Phys.* (9), t. **10**, p. 184-248; 9.10.1918). — Les triarylcarbinols sont des comp. très réductibles. Soumis à l'éb. dans 20 p. $HCO^2H$, il se produit : $(C^6H^5)^3COH + HCO^2H = CO^2 + H^2O + (C^6H^5)^3CH$. La réaction est quantitative dans la série du triphénylcarbinol. Pour les autres triarylcarbinols (diphénylène-phénylcarbinol, α-naphtyl-diphénylcarbinol, phénylxanthydrol, etc...) le rend$^t$ ne devient théorique que par add. de $HCO^2Na$, ou $SO^4Na^2$. Dans ce cas, $HCO^2H$, employé seul, agit comme déshydratant, transformant, p. ex., le diphénylène-phényl-carbinol en éther-oxyde du type : $R^3C$-O-$CR^3$. Il est probable que la réduction des carbinols est précédée de la form. de comb. intermédiaires de ceux-ci avec $HCO^2H$. L'action du formiate peut s'expliquer en se rappelant que les triarylcarbinols se dissolvent dans les ac. en donnant 2 catégories de sels, des sels incolores, à structure benzé-

noïde (I), et des sels colorés à structure quinoïdique (II) (Kehr-




(I).




(II).

mann). Ces 2 formes existent en proport. variables suivant T, conc., et présence de certains sels dissous. En l'absence de formiate, l'ac. ne réduirait que le carbinol sous la forme réductible, et agirait sur l'autre forme comme déshydratant. La forme réductible existerait seule, en présence d'une quant. suff. de formiate. Dans la série des colorants aminés du triphénylméthane, l'auteur a laissé de côté l'étude des colorants à fonct. amine primaire, à cause de la formylation des groupes aminogènes, et a utilisé des comp. ne renfermant que des groupes aminés tertiaires. On observe alors la décoloration complète de la liq., avec dégag^t de 2 mol. $CO^2$, et la scission du colorant en 2 mol. d'amines suivant l'équation suivante :

$$[(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^3COH + 2HCO^2H$$
$$= [(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^2CH^2 + C^6H^5\text{-}N(CH^3)^2 + 2CO^2 + H^2O$$

Il faut admettre que les leucobases, primitivement formées, se scindent en amine tertiaire et hydrol :

$$[(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^3CH + H^2O = [(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^2CHOH + C^6H^5\text{-}N(CH^3)^2$$

puis :

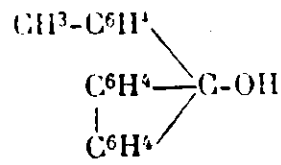
$$[(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^2CHOH + HCO^2H = [(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^2CH^2 + CO^2 + H^2O$$

Les leucobases se réduisent à l'éb. avec $HCO^2H$ et $HCO^2Na$ pour donner 2 mol. d'amines et 1 mol. $CO^2$ :

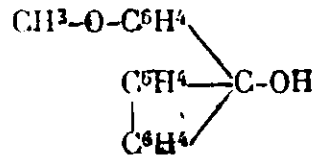
$$[(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^3CH + HCO^2H$$
$$= [(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4]^2CH^2 + CO^2 + C^6H^5\text{-}N(CH^3)^2$$

L'action de $HCO^2H$ établit une parenté évidente et une continuité complète entre les colorants proprement dits et les carbinols dépourvus de tout auxochrome. Il n'existe entre ces 2 groupes de comp. qu'une différence dans les aptitudes réactionnelles, diffé-

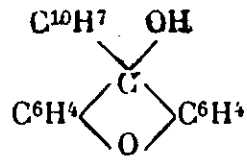
rences que l'on peut attribuer à la basicité plus ou moins prononcée de ces mol., et qui se traduit par une facilité de réduction variable d'un terme à l'autre. Cette étude a porté sur des carbinols déjà connus sauf les comp. suivants : *9-oxy-9-(4-méthyl-phényl)-fluorène* :



(Br de *p*-tolyl-Mg sur fluorénone), crist. incol. F. 85°. R' = 50 0/0. *9-oxy-9-(4-méthoxy-phényl)-fluorène* :



(Br de *p*-méthoxyphényl-Mg sur fluorénone), prismes incol. F. 86°. R' = 65 0/0. *9-oxy-9-(1-naphtyl)-xanthène* :



(Br d'α-naphtyl-Mg sur xanthone) F. 200° (après élimination de $C^6H^6$ de crist.). R' = 76 0/0. R. FABRE.

**Préparation de quelques hydrocarbures volatils acycliques ou cycliques saturés renfermés dans les essences de pétrole ; G. CHAVANNE** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **168**, p. **1324** ; 6.**1919**). — *Carbures acycliques. Pentane* et *isopentane*, obtenus purs par fractionnement des produits de tête de dist. d'essence légère de pétrole. *Isohexane*. On emploie, en partant de l'oxyde de mésityle, la suite de réactions suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}C(CH^3)^2 \rightarrow CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$
$$\rightarrow CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(CH^3)^2 \rightarrow CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$$

*Isoheptane*. On condense les bromures d'éthyle et d'isoamyle par Na. *Heptane*. On hydrogène catalytiquement l'heptine de l'α-naphtol. *Octane*. Action de Na sur bromure de butyle normal. *Carbures cycliques saturés*. L'hydrogénation en présence de noir de Pt des 3 xylènes fournit les 3 *diméthylcyclohexanes*. *Cyclopen-*

*tane*. Le cyclohexanol, oxydé par $NO^3H$, fournit l'ac. adipique, qu'on transf. par catalyse en cyclopentanone, base de la prép. du cyclopentane. *Méthylcyclopentane*. On opère comme précédemment, en partant du méthylcyclohexanol. R. FABRE.

**Sur un nouveau mode d'obtention des cétones bicycliques**; **F. TABOURY** et **M. GODCHOT** (*C. R.*, t. **169**, p. 62; 7.1919). — On peut préparer les cétones bicycliques en utilisant, comme agent de condensation, l'hydrure de Ca, et en portant des cétones cyclopentaniques et cyclohexaniques. On obtient ainsi des cétones non saturées, les 2 noyaux étant unis par une double liaison. H, engendré par l'action sur l'hydrure de $H^2O$ éliminée, ne se fixe pas sur cette double liaison. Prép. de l'α-cyclopentylidène-cyclopentanone, la β-méthylcyclopentylidène-β-méthylcyclopentanone, l'α-cyclohexylidène-cyclohexanone, et la métaméthylcyclohexylidène-métaméthylcyclohexanone, avec un excellent rendement.

R. FABRE.

**Action des métaux divisés sur les vapeurs de pinène**; **P. SABATIER, A. MAILHE** et **G. GAUDION** (*C. R.*, t. **168**, p. 926; 5.1919). — Les vapeurs de pinène, provenant du fractionnement d'une essence de térébenthine française, dirigées sur Cu réduit, vers 600°-630°, fournissent des fractions renfermant de l'isoprène et des carbures éthyléniques; du toluène et du métaxylène; du cumène, du cymène, du méthyléthylbenzène et des terpènes issus de l'isomérisation du pinène; des polyterpènes et des carbures éthyléniques ou diéthyléniques très condensés. Il se forme une dose de carbures aromatiques voisine de 31 0/0 du pinène traité. L'emploi de Cu comme catalyseur permet donc l'obtention d'une quantité notable de carbures aromatiques par dédoublement pyrogéné du pinène. Avec Ni réduit, on obtient, en outre, une certaine proport. de carbures saturés, tels que le terpane. Co donne des résultats intermédiaires entre ceux de Ni et de Cu. Fe agit à peu près comme Ni, mais donne lieu à un charbonnement intense.

R. FABRE.

**Déshydrogénation catalytique par le nickel en présence d'hydrogène**; **P. SABATIER** et **G. GAUDION** (*C. R.*, t. **168**, p. 670; 3.1919). — On sait que l'hydrogénation des hydrocarbures benzéniques sur Ni, à 180°, conduit aux hydrocarbures cycloforméniques corresp., de même le pinène fournit le dihydrure. Mais si l'on dirige sur Ni, à 360°, des vapeurs de pinène entraînées par l'hydro-

gène, on obtient un liquide qui distille à 160-175°, constitué surtout de cumène, de cymène et de menthane. Il y a donc hydrogénation et déshydrogénation simultanées, la présence d'H étant indispensable à la marche de la réaction. De même, le limonène, le camphène, le menthène et le cyclohexène conduisent à des résultats analogues. Le cyclohexanol fournit du phénol; la pulégone, un mélange de crésol et de thymol; l'eucalyptol, la terpine et le terpinéol donnent du cymène. L'essence de térébenthine fournit, à 360°, un liquide où la proport. de benzol est augmentée, tandis qu'à 180°, l'hydrogénation n'aurait fourni que des cyclanes.

R. FABRE.

**Sur la distillation sèche du bois de Juniperus Oxycedrus et de quelques conifères : R. HUERRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 19, p. 33-43 et 65-79; 1.2.1919). — Etude ayant comporté la prép. d'huile de cade vraie et d'huiles pyrogénées obtenues au moyen de bois de cadier privé d'essence, du Juniperus Virginiana et du Cedrus Libani. Essai comparatif de ces huiles au point de vue de leur différenciation (indice d'I, de saponification, proport. d'huile entraînée par un vol. dét. de vap. $H^2O$, etc...).

R. FABRE.

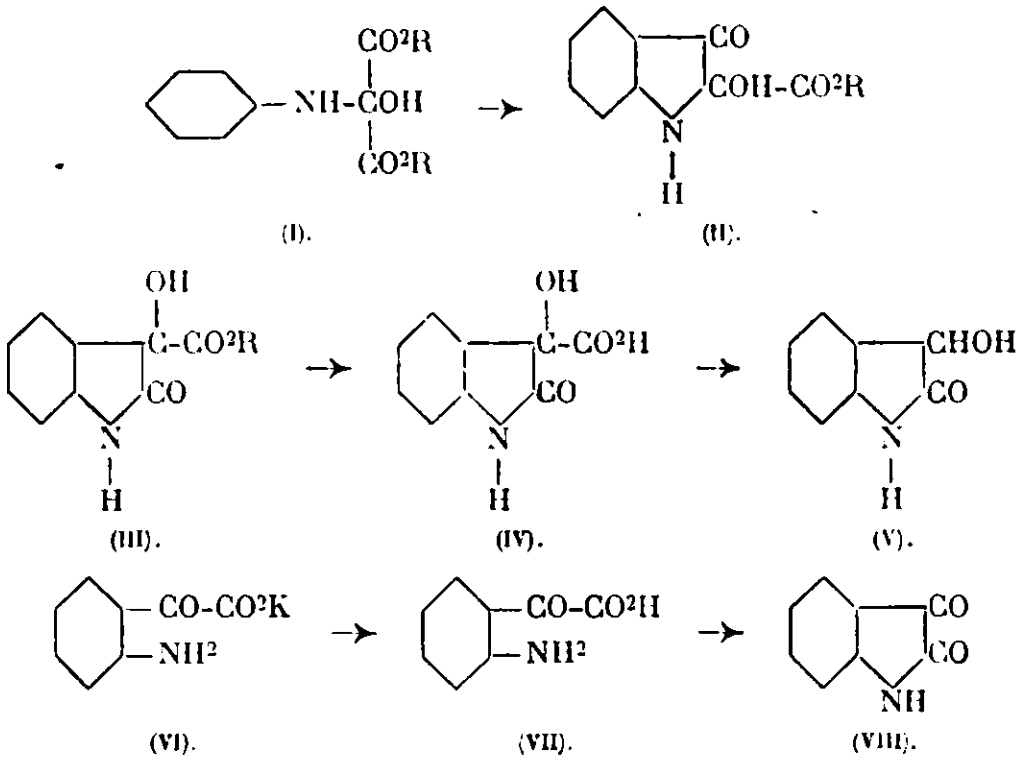
**L'huile de fenugrec ; H. E. WUNSCHENDORFF** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 19, p. 397-398 ; 6.1919). — Analyse de l'huile de fenugrec, huile siccative, contenue dans la prop. de 7 0/0 dans les semences. R. FABRE.

**Sur quelques dérivés de l'isatine; A. MEYER** (*C. R.*, t. 167, p. 1070; 12.1918). — Voir *Bull.* (4), t. 25, p. 98. R. FABRE.

**Sur la mobilité des atomes d'hydrogène dans les molécules organiques. Action de la phénylhydrazine sur les dioxindols ; J. MARTINET** (*C. R.*, t. 168, p. 689; 3.1919). — Bien que le groupe carbonyle des dioxindols ait un caractère lactamique et non cétonique, ces corps ont une structure moléculaire qui rappelle celle des alcools α-cétoniques. La phénylhydrazine conduit aux phénylhydrazones, malgré l'absence de fonction aldéhydique ou cétonique dans les dioxindols. R. FABRE.

**Synthèses dans la série de l'indol, homologues du dioxindol et de l'isatine ; J. MARTINET** (*Ann. de Chim.*, (9), t. 11, p. 15-84, 85-130 ; 1-2 et 3-4.1919). — Une amine aromatique primaire

et secondaire chauffée avec un éther mésoxalique ou son hydrate, en milieu acétique, donne un composé blanc, crist., saponillable par KOH à l'air avec des changements de coloration caractéristiques ; on obtient finalement une sol. limpide jaune stable, qui, par acidulation, donne une isatine (Voir *Bull.*, (4), t. **13**, p. **1029**, et t. **25**, p. **128**). L'auteur étudie successivement l'obtention d'éthers arylaminotartroniques (I), la cyclisation de ces éthers en éthers indoxanthiques (II), la transposition de ces éthers en éthers dioxindol-carboniques (III), la saponification des acides dioxindol-3-carboniques (IV), la décarboxytation en dioxindol (V), l'oxydation du dioxindol en milieu alcalin et sa transf. en isatate alcalin (VI), l'obtention d'ac. isatiques (VII) et la lactamisation en isatine (VIII) :




R. FABRE.

**Action de l'eau oxygénée sur la spartéine et l'isospartéine ; A. VALEUR** et **E. LUCE** (*C. R.*, t. **168**, p. 1276 ; 6.1919). — Voir *Bull.*, (4), t. **25**, p. 453. R. FABRE.

**Sur les oxydihydrocinchonines α et β et leur rôle dans la production de certains isomères de la cinchonine ; E. LEGER** (*C. R.*, t. **168**, p. 404 ; 2.1919). — Voir *Bull.*, (4), t. **25**, p. **180**.

R. FABRE.

**Contribution à l'étude de la cinchonidine ; E. LEGER** (*C. R.*, t. **169**, p. 67 ; 7.1919). — Voir *Bull.*, (4), t. **25**, p. 458.

R. FABRE.

**Sur deux sels cristallisés du principe phospho-organique de réserve des plantes vertes ; S. POSTERNAK** (*C. R.*, t. **168**, p. **1216** ; 6.1919). — *Sel de Ca et de Na.* Sa prép. est basée sur la solubilité du sel phospho-organique de Ca dans un excès de sel de Na saturé. Le sel double crist. peu à peu de cette sol. La présence dans la sol. d'une certaine quantité de Mg ou Mn, ou d'autres éthers polyphosphoriques ralentit la crist. Rend$^t$ = 35 0/0. Formule : $C^6H^{12}O^{27}P^6Ca^2Na^8$. *Sel de soude saturé.* On dissout un sel quelconque du principe phospho-organique de réserve, pur ou impur, dans HCl dil., on ppte par $Fe^2Cl^6$. On met le ppté en suspension dans NaOH. On filtre et le filtrat est ppté par $C^2H^6O$. On reprend par $H^2O$ et on fait crist. à 2°. Prismes clinorhombiques applatis, peu sol. $H^2O$ froide, sol. $H^2O$ à 50°, insol. $C^2H^6O$. Sol. alcaline à la phtaléine. Il permet la prép. des sels alcalino-terreux, de Cu et de Pb. Ceux-ci, déc. par $H^2S$, fournissent l'ac. libre. Formule :

$$C^6H^{12}O^{27}P^6Na^{12} + 44\,H^2O$$

R. FABRE.

**Sur la constitution du principe phospho-organique de réserve des plantes vertes ; S. POSTERNAK** (*C. R.*, t. **169**, p. **37** ; 7.1919). — On sait que le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes est déc. quantitativement en inosite et $PO^4H^3$ dans la proport. de 1 mol. $C^6H^{12}O^6$ pour 6 mol. $PO^4H^3$, si on le chauffe sous pression avec un ac. fort étendu. Or la formule, au lieu de répondre à $C^6H^{18}O^{24}P^6$, correspond à $C^6H^{24}O^{27}P^6$, c'est-à-dire 3 mol. $H^2O$ en plus, dans l'ac. libre et dans des sels. Ces $3H^2O$ semblent être de l'eau de constit., et l'auteur suppose que cet ac. possède la constit. d'un hexaphosphate d'inosite, retenant $3H^2O$ assez énergiquement pour qu'on ne puisse le lui enlever sans le déc. La synthèse permettra de résoudre la question. R. FABRE.

**Action du sulfocyanate ferrique sur le sérum humain normal A. VERNES et R. DOURIS** (*C. R.*, t. **167**, p. 972 ; 12.1918). — L'action instantanée du sulfocyanate de Fe sur le sérum humain normal permet de réaliser un phénomène périodique de pptation et de non-pptation analogue à celui qu'on rencontre dans l'étude

comparative du sérum normal et du sérum syphilitique. La pptation est variable suivant la proport. du sérum et du réactif.

R. FABRE.

**Synthèse biochimique, à l'aide de l'émulsine, du glucoside β de l'alcool naphtylique α; Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 169-171; 3.1919). — Cette synthèse biochimique a eu lieu, comme celle des glucosides saligénique, cinnamylique, etc..., en sol. acétonique. Le glucoside a été extrait, après élimination de $C^3H^6O$, reprise par $H^2O$, destruction du glucose par la levure haute, et concentration. Longues aiguilles amères F. = + 156° + 157° (corr.), sol. $H^2O$, surtout à chaud. $\alpha_D = -71°,02$, non réducteur. Hydrolysé en sol. ac. et dans la proport. de 98 0/0 par l'émulsine.

R. FABRE.

**Synthèses biochimiques simultanées du gentiobiose et des deux glucosides β du glycol par l'émulsine; Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **168**, p. 253; 1.1919, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 140-141; 3.1919). — Les résultats de l'activité synthétisante de l'émulsine sont toujours complexes. Tous les ferments de celle-ci agissent simultanément : la gentiobiase et le cellobiase pour donner naissance à du gentiobiose et à du cellobiose, et la glucosidase β pour combiner l'alcool au glucose. Si la quantité d'alcool est > que celle de glucose, on isole le glucoside; si les proport. de ces éléments sont interverties, il se forme surtout des polysaccharides. Un mélange de glycol, glucose et eau, soumis à l'action de l'émulsine, abandonné pendant 5 ans, a permis d'obtenir le gentiobiose et les mono- et diglucosides de glycol; seul le cellobiose n'a pu être isolé; vu sa faible solub. dans l'alcool, il existe peut-être dans l'extrait résiduaire épuisé par $C^2H^6O$.

R. FABRE.

**Application de la méthode biochimique à l'étude des feuilles d'Hakea laurina. Extraction d'un glucoside (arbutine) et de québrachite; Em. BOURQUELOT** et **H. HÉRISSEY** (*C. R.*, t. **168**, p. **414**; 2.1919, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 224; 4.1919). — Les feuilles d'Hakea renferment du sucre de canne, ce qui est la règle pour tous les Phanérogames, puis 2 glucosides hydrolysables par l'émulsine, dont l'un est identique à l'arbutine, enfin un principe lévogyre non hydrolysable, qui est de la québrachite.

R. FABRE.

**Application de la méthode biochimique à l'étude de plusieurs espèces d'orchidées indigènes. Découverte d'un glucoside nouveau, la loroglossine ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **168**, p. 701 ; 3.1919, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 269 ; 4.1919). — Dans le Loroglossum hircinum, la méthode biochimique des auteurs permet de constater la présence de sucre de canne, d'un glucoside hydrolysable par l'émulsine, et d'un principe dextrogyre inattaquable par les ferments. La *loroglossine* est constituée de longues aiguilles incolores, amères, sol. $Ht^2O$, $C^2H^6O$, peu sol. éther, acétone, F. = + 137° (corr.). Lévogyre et non réducteur. R. FABRE.

**Etude du mécanisme de l'action des graisses dans l'utilisation et l'assimilation des albuminoïdes ; F. MAIGNON** (*C. R.*, t. **168**, p. 475 et 626 ; 3.1919). — Les graisses exercent une action favorable sur l'assimilation de l'albumine en intervenant dans la reconstruction synthétique des molécules protéiques. L'expérimentation physiologique est d'accord avec les travaux de Maillard sur le rôle de la glycérine dans la protéogénèse, comme agent de condensation des acides aminés. Certains ac. gras, provenant des graisses, peuvent fusionner avec le noyau amino-acide d'une protéine en formation et permettre l'édification d'une molécule qui n'aurait pu être obtenue avec les seuls ac. aminés disponibles et sans le secours des graisses. R. FABRE.

**Recherches biochimiques sur les plaies de guerre ; A. BERTHELOT** (*C. R.*, t. **168**, p. 251 ; 1.1919). — Les germes capables de décarboxyler les ac. aminés sont très répandus dans la nature (flore intestinale de l'homme, pus de plaies de guerre, etc.). L'histidine, qui se produit en proport. notable dans la protéolyse de l'hémoglobine, est décarboxylée en imidazoléthylamine, base très active déterminant la vasoconstriction périphérique, la vasodilatation générale, la chute de P. sanguine et un abaissement thermique, et intervenant probablement pour une part importante dans la genèse de la gangrène ou du choc. R. FABRE.

**Action catalytique des venins de serpents sur les acides nucléiques ; G. DELEZENNE et H. MOREL** (*C. R.*, t. **168**, p. 244 ; 1.1919). — Les venins de serpents, outre leur action catalytique sur la lécithine (*Bull.* (4), t. **15** et **16**, p. 241), peuvent aussi dédoubler d'autres éthers phosphoriques complexes : les ac. nucléiques. Etude de l'action de venins d'ophidiens du groupe de

Colubridis et de Vipéridis, sur l'ac. nucléique de la levure de bière, et l'ac. thymonucléique. Ces ac., en sol. à 1 à 2 0/0 dans du sérum, exactement neutralisés par NaOH, sont traités par des sol. à 1 0/0 de venin dans du sérum physiologique. On porte à 50°. L'hydrolyse est rapide, la sol. n'est plus pptée par HCl, et le milieu devient ac. à la phtaléine, par libération de $PO^4H^3$ et form. de $PO^4NaH^2$. T optima est 50° ; l'action est annulée à 100° ou par add. de sérum antivenimeux spécifique. Les recherches sur la modification de la mol. primitive sont poursuivies. Les venins de Colubridis, qui sont les plus toxiques, sont aussi les plus actifs.

R. FABRE.

**Le calcium formé de réserve dans la femelle des Phasmides; ses formes d'élimination dans les deux sexes; J. PANTEL** (*C. R.*, t. **168**, p. 342 ; 1.1919).

**Rôle du calcium dans la minéralisation du noyau des cellules excrétrices chez les Phasmides; J. PANTEL** (*C. R.*, t. **168**, p. 318; 2.1919).

**Action nocive du carbonate de magnésium sur les végétaux; H. COUPIN** (*C. R.*, t. **166**, p. 1006; 6.1918).

**Sur l'évolution des principes sucrés du sorgho et l'influence de la castration; D. BERTHELOT et R. TRANNOY** (*C. R.*, t. **166**, p. 907; 6.1918). — Le sorgho coupé ne peut pas facilement être conservé en silo, à cause de la rétrogradation du saccharose. La castration n'augmente pas la richesse saccharine. R. FABRE.

**La balance de quelques principes constituants de la betterave à sucre pendant la fabrication du sucre; E. SAILLARD** (*C. R.*, t. **166**, p. 697 ; 4.1918). — N, KOH, NaOH et $PO^4H^3$ sont des sous-produits très intéressants. N des pulpes de diffusion et des tourteaux de carbonatation peut être récupéré. Pendant le chauffage des jus, il y a une perte à l'état d'$NH^3$; N des mélasses est perdu pendant l'incinération des vinasses. On perd au total 1 kg de N par tonne de betterave. KOH et NaOH sont retrouvés dans les salins, et $PO^4H^3$ reste dans les tourteaux de carbonatation.

R. FABRE.

**Sur la métachromatine et les composés phénoliques de la cellule végétale; A. GUILLIERMOND** (*C. R.*, t. **166**, p. 958; 6.

1918). — La métachromatine des végétaux supérieurs est identique à celle des champignons. C'est un comp. phénolique, pouvant se transf. en anthocyane. Celle-ci, quand elle ne nait pas de toutes pièces, résulte de la transf. chimique directe de cette substance et non de la fixation sur cette substance. La métachromatine est localisée dans des termes spéciaux. R. FABRE.

**Sur un essai d'engrais; Th. SCHLŒSING** (*C. R.*, t. **166**, p. 714; 5.1918). — $NO^3(NH^4)$, dont la fabrication a pris un développement considérable, possède une grande valeur fertilisante. Son emploi, sur une culture de maïs, a fourni un excédent de récolte au moins égale à celui de $SO^4(NH^4)^2$. R. FABRE.

**Production de glycocolle par l'Isaria densa; M. MOLLIARD** (*C. R.*, t. **167**, p. 786; 11.1918). — L'Isaria densa (champignons entomophytes) détermine à partir des protéines les plus variées uae importante form. de glycocolle, et le R' obtenu, correspondant à 1/3 des subst. transf., permettrait d'utiliser les cond. biologiques de cette production pour la prép. du glycocolle.

R. FABRE.

**De l'élaboration de silice et de calcaires siliceux par les algues du groupe Girnauella; J. de LAPPARENT** (*C. R.*, t. **167**, p. 999; 12.1918).

**Répartition des éléments minéraux et de l'azote chez le végétal étiolé; G. ANDRÉ** (*C. R.*, t. **167**, p. 1001; 12.1918). — CaO demeure en grande partie dans les cotylédons. MgO passe dans les plantules en plus forte proport. que CaO, le phosphate de Mg se dissociant plus aisément que celui de Ca. KOH est la base qui émigre le plus complètement hors des cotylédons. Les 3/4 de N et de $PO^4H^3$ sont transportés vers la plantule qui ne peut emprunter ces matières qu'à ses propres cotylédons, dans ce cas. Il en est de même pour la répartition de S. R. FABRE.

**Sur les réactions microchimiques et les localisations de l'alcaloïde de l'Isopyrum thalictroïdas; M. MIRANDE** (*C. R.*, t. **166**, p. 316; 2.1919). — A côté d'un glucoside cyanhydrique, il existe, dans l'Isopyrum thalictroïdes, un alcaloïde, l'isopyrine, isolé par Harsten. Localisation effectuée au moyen de l'action de Kl iodé, ac. picrique, $AuCl^3$, etc... L'alcaloïde existe surtout dans les organes souterrains, où on le retrouve en toute saison.

R. FABRE.

**Utilisation du glucose et du lévulose par les plantes supérieures**; **H. COLIN** (*C. R.*, t. **168**, p. 697; 8.1919). — Le glucose est en excès sur le lévulose dans les tissus privés de chlorophylle. (Pétiole, nervure médiane de feuille, tige, feuilles étiolées). Ces 2 hexoses sont donc inégalement utilisés, le glucose étant brûlé dans la cellule, le lévulose jouant le rôle essentiel dans l'édification des tissus. D'ailleurs, la respiration est moins intense dans le pétiole que dans le limbe, dans les feuilles étiolées que dans les feuilles vertes. R. FABRE.

**Influence de certaines conditions sur la consommation comparée du glucose et du lévulose par le Stérigmatocystis nigra à partir du saccharose**; **M. MOLLIARD** (*C. R.*, t. **167**, p. 1043; 12.1918). — Etude des variations de consommation du glucose et du lévulose lorsque l'acidité du milieu augmente ou que le taux de N est insuffisant pour l'utilisation normale du sucre. Dans les 2 cas, le glucose est consommé intégralement, tandis qu'il subsiste une forte proport. de lévulose. R. FABRE.

**Production d'acide citrique par le Stérigmatocystis nigra**; **M. MOLLIARD** (*C. R.*, t. **168**, p. 360; 2.1919). — Le Sterigmatocystis nigra, cultivé sur un milieu saccharosé ne contenant que le dixième des quantités de $NO^3NH^4$ et de sels minéraux corresp. au meilleur rendement, développe une acidité très notable due à $C^2O^4H^2$ et à ac. citrique. On identifia celui-ci, après pptation de $C^2O^4H^2$ par acétate de Pb, élimination de Pb par $H^2S$, et évap., par sa forme cristalline, sa saveur, son F., et la réaction de Denigès. Cet ac. se forme dès le début de la culture, $C^2O^4H^2$ ne faisant son apparition qu'au moment où les conidies se constituent. Ces 2 ac. paraissent correspondre à 2 modes de form. indépendants. L'ac. citrique se produit dans d'autres conditions défavorables pour le dévelop. du mycélium, et sa form. n'est pas limitée au genre citromyces. R. FABRE.

**Indice de chlore comme mesure comparative de la richesse des terres en humus**; **L. LAPICQUE** et **E. BARBÉ** (*C. R.*, t. **168**, p. 118; 1.1919). — Etude comparative de la quantité de Cl fixé par des terrains de diverses provenances, l'indice de Cl les classe dans l'ordre de leur richesse en humus. R. FABRE.

**Réactif et méthode de dosage de l'ozone**; **L. BENOIST** (*C. R.*, t. **168**, p. 612; 3.1919). — Si dans un flacon d'O faible-

ment ozonisé, on introduit quelques cc. d'une sol. très dil. de fluorescéine, la fluorescence disparaît, et le réactif se décolore. Ce phénomène de disparition de la fluorescence, effective avec une sol. dil. et titrée de fluorescéine, permettra de déceler et de doser l'ozone. On doit éliminer de l'atmosphère Cl et CO, empêchant la fluorescence à doses suffisantes. Le produit de la réaction semble présenter quelques rapports avec les ozonides.

R. FABRE.

**Méthode de réduction rapide du chloroplatinate de potassium**; **M. HORSCH** (*C. R.*, t. **168**, p. 167; 1.1919). — Le ppté de chloroplatinate, après lavage à l'alcool à 80 0/0, est dissous par $H^2O$ bouill. La sol., recueillie dans un creuset de Pt, est addit. de 2 à 3 cc. d'alcool, et chauffée au B.-M. Le Pt se dépose en couche très adhérente et très uniforme dans le creuset. On pèse celui-ci après lavage à $H^2O$, dessic. et calcination. Cette réduction par $C^2H^6O$ se fait seulement en prés. de Pt, et n'a pas lieu dans la porcelaine ou le verre. On opère avec des sol. dil. de chloroplatinate de K à 0.30 0/0. $CH^2O$ réduit, dans les mêmes cond., plus lentement et le dépôt est peu adhérent. L'alcool allylique ne produit aucune réduction.

R. FABRE.

**Sur une méthode physico-chimique de dosage des carbonates alcalins en présence des bases alcalines libres. Application à l'analyse des gaz des fumées**; **R. DUBRISAY, TRIPIER** et **TOQUET** (*C. R.*, t. **168**, p. 56; 1.1919). — La détermination du point de turbidité d'une sol. de phénol dans des sol. alcalines titrées de mélanges de NaOH et $CO^3Na^2$ en proport. variables, permet l'établissement de courbes qu'on peut utiliser pour doser $CO^2$ des gaz de fumées.

R. FABRE.

**Méthode de dosage des halogènes, du soufre et de l'azote en présence du mercure**; **M. FRANÇOIS** (*Ann. de Chim.*, t. **11**, p. 5-15; 1 et 2.1919).

R. FABRE.

**Sur une réaction très sensible du cuivre, application à l'analyse des cendres et des terres arables**; **L. MAQUENNE** et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **168**, p. 489; 3.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 272.

R. FABRE.

*Le Gérant :* G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1919.